# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 23 JUIN 1924.

PRÉSIDENCE DE M. GUILLAUME BIGOURDAN.

### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. EMILE PICARD offre à l'Académie, de la part de M<sup>me</sup> Halphen, le Tome IV et dernier des OEuvres de Georges Halphen. Ce volume débute par une notice sur Halphen due à Brioschi, et il se termine par quelques lettres échangées entre Halphen et Zeuthen, dont les premières remontent au temps où ces géomètres s'occupaient du célèbre problème des caractéristiques posé jadis par Chasles.

ASTRONOMIE. — Sur la détermination de l'heure, et sur l'emploi modifié de la méthode des hauteurs correspondantes. Note de M. G. BIGOURDAN.

Toutes les méthodes employées pour déterminer l'heure avec précision supposent l'uniformité du mouvement de rotation de la Terre, et ici nous admettrons également ce principe.

Ces méthodes sont assez nombreuses, et celle qui est basée sur l'emploi de la lunette méridienne (dite aussi méthode des passages) est généralement considérée comme la plus précise. Toutefois, quand il s'agit d'évaluer ce degré de précision, les avis sont assez divergents; ainsi certains astronomes pensent qu'avec les derniers perfectionnements cette méthode donne la correction de pendule  $C_p$  à un ou deux centièmes de seconde près, tandis que si l'on compare les valeurs de ces  $C_p$  obtenus en un même lieu avec des lunettes méridiennes différentes, les écarts atteignent assez souvent o's, 10 et même davantage.

Il n'est donc pas inutile de passer en revue les méthodes qui peuvent donner soit la correction absolue  $C_p$ , soit la marche  $\Delta C_p$  après un ou plu-

sieurs jours. Ces diverses méthodes sont réunies dans le tableau suivant :

Méthodes donnant C<sub>p</sub>
 1. Hauteurs correspondantes d'étoiles connues;
 2. Passages méridiens d'étoiles connues (\* horaires, ...);
 3. Hauteurs absolues d'astres connus (navigation, ...);
 4. Hauteurs égales de plusieurs \* (sextant, astrolabes);
 Méthodes donnant ΔC<sub>p</sub>
 5. Occultation d'une \* quelconque par un objet fixe éloigné;
 6. Passage à une lunette fixe.

Comparons ces diverses méthodes en commençant par les dernières.

Méthode 5. — Dans certaines limites de distance, cette méthode est d'autant plus sûre que l'objet occultant est plus éloigné, parce que l'effet d'un déplacement relatif est proportionnellement plus réduit. On pourrait augmenter facilement la précision en donnant à l'objet occultant la forme d'un gril à lames sensiblement verticales, et assez nombreuses pour éliminer de la moyenne les erreurs accidentelles.

L'inconvénient principal de cette méthode c'est qu'elle est généralement limitée à l'observation d'astres voisins de l'horizon. Cependant on peut trouver des emplacements où cet inconvénient serait évité : tel est, par exemple, le cas où l'observateur, placé en contre-bas, peut employer un objet occultant placé sur une hauteur.

Méthode 6. — Cette méthode a été fort employée, dans la première moitié du xixe siècle notamment, et l'on a formé des listes d'étoiles sensiblement de même déclinaison, de sorte que lorsque les unes passent à la lunette pendant le jour, les autres peuvent être observées pendant la nuit. Pour des raisons qui seront indiquées en discutant l'emploi de la lunette méridienne, cette méthode pourrait donner encore des résultats utiles, si la lunette était installée comme une lunette de passages, avec axe assez long et porté par de bons piliers, l'ensemble étant garanti de tout échauffement dissymétrique.

Méthode 4. — Appliquée avec l'astrolabe, elle donne de bons résultats : des comparaisons faites récemment avec la méthode des passages sont en cours de discussion.

Méthode 3. — Cette méthode, précieuse pour le navigateur, ne comporte pas une précision suffisante à terre, en raison des difficultés que présente la mesure très exacte des hauteurs angulaires.

Méthode 2. — Appliquée longtemps avec le quart de cercle mural (Picard, Halley, etc.), elle l'est aujourd'hui avec la lunette méridienne. On a mentionné ci-dessus les discordances auxquelles donne lieu l'emploi de cette lunette, et parmi les causes de ces discordances on voit notamment les suivantes:

L'incertitude de certaines constantes, que l'on détermine ou que l'on élimine par des retournements, par de grands déplacements angulaires imprimés à l'instrument. Or dans ces déplacements l'objectif peut changer de position relativement au tube. Par exemple, quand on détermine par le nadir l'inclinaison de l'axe de rotation, il faut amener la lunette à 180° environ de la position qu'elle a dans les observations des étoiles; dans ces dernières observations l'objectif appuie par son poids sur le tube, tandis que dans le premier cas il n'est plus que suspendu en quelque sorte à ce tube. Cela explique pourquoi la lunette méridienne, quand on la laisse à peu près immobile, peut donner des différences d'ascension droite très exactes, perméttant même de déterminer des parallaxes relatives, tandis au contraire que parfois elle conduit à des résultats discordants pour la détermination de C<sub>n</sub>.

Méthode 1. – Longtemps cette méthode a été considérée comme la plus précise. Du XVIIe siècle au commencement du XIXe on l'employait avec le quart de cercle; et l'on vérifiait avec le fil à plomb la ligne verticale à laquelle on rapportait les hauteurs. Ce moyen de vérification est remplacé aujourd'hui par le niveau à bulle d'air dans le théodolite, dans l'altazimut, etc. La modification que je propose à ce moyen de vérification c'est de constituer l'axe de rotation par une autre lunette, visant un bain de mercure et munie à l'oculaire, c'est-à-dire en haut, d'un micromètre à deux vis rectangulaires, comme dans le cercle méridien. Par ce moyen on pourrait à chaque instant ou ramener l'axe de rotation à une même position, sensiblement verticale, ou (ce qui paraît préférable) déterminer à volonté l'écart des positions successives occupées par l'axe de rotation, et en tenir compte pour corriger les instants observés des passages aux mêmes fils afin de les ramener aux mêmes hauteurs absolues. Par ce moyen, pour passer d'une étoile à une autre, la lunette d'observation conserverait toujours la même position par rapport à la verticale, et l'on échapperait aux difficultés que présente l'emploi de la lunette méridienne. Il y aurait lieu de tenir compte des variations de la réfraction entre les observations, variations bien connues quand on se limite à l'observation d'étoiles suffisamment élevées.

MÉDECINE. — L'hydrémie au cours du diabète traité par l'insuline. Variations de l'indice réfractométrique du sérum. Note de MM. F. WIDAL, P. ABRAMI, A. WEILL et LAUDAT.

A mesure que se multiplient les observations de diabète traité par l'insuline, la complexité des effets physiologiques produits par cette substance apparaît davantage. A côté de l'action capitale qu'elle exerce sur le métabolisme des hydrates de carbone et sur celui des substances cétogènes, il nous paraît intéressant de souligner celle qu'elle manifeste à l'égard de l'équilibre hydrique des humeurs.

On sait déjà, grâce aux observations de Léon Blum, de Strasbourg, confirmées par divers observateurs, que chez les diabétiques soumis au traitement par l'insuline, il arrive parfois de constater le développement d'œdèmes plus ou moins considérables. Nous nous sommes demandé si ce fait, qui reste malgré tout exceptionnel, ne représentait pas l'aboutissant d'un processus beaucoup plus général et peut-être, lui, constant, à savoir l'hydratation de l'organisme du diabétique traité par l'insuline. On pouvait supposer en effet que cette substance détermine chez tous les diabétiques, ou tout au moins chez un grand nombre d'entre eux, des perturbations de l'équilibre hydrique que ni l'examen chimique ni même les variations du poids corporel ne parviendraient à révéler, mais dont on pourrait au contraire affirmer l'existence et mesurer le degré grâce à la réfractométrie du sérum sanguin.

Les faits que nous rapportons aujourd'hui prouvent qu'il en est réellement ainsi. Nos observations, recueillies sur huit diabétiques chez lesquels le traitement par l'insuline a été interrompu puis repris un certain nombre de fois, ont porté au total sur dix-neuf périodes de cures. La réfractométrie était effectuée chaque jour, sur le sérum sanguin avec toutes les précautions d'usage.

Or, tandis que jamais, au cours des dix-neuf cures d'insuline, nous n'avons noté de concentration sanguine, quinze fois, au contraire, il y eut dilution. Cette dilution, véritable œdème du sang, présente en général trois caractères des plus nets : sa brusquerie d'apparition, son intensité et sa durée.

Elle survient en effet, dans la majorité des cas, dès les premières vingtquatre heures qui suivent l'injection d'insuline, plus rarement après deux jours. On peut assister alors à des dilutions sanguines telles qu'elles abaissent le chiffre des albumines du sérum de 91<sup>g</sup> à 76<sup>g</sup>, 8, comme nous l'avons observé chez un de nos malades. Cette augmentation immédiate de l'hydrémie, provoquée par les premières injections d'insuline, est indépendante de l'état d'hydratation antérieure de l'organisme; on peut en effet la voir survenir, avec une égale intensité, chez des diabétiques profondément déshydratés, au sang concentré, comme ils le sont fréquemment aux approches du coma, et chez d'autres, en équilibre de poids, et dont l'hydrémie est normale.

En outre de sa rapidité d'apparition et de son intensité, la dilution sanguine provoquée par l'insuline présente généralement un troisième caractère, qui est sa durée. On voit, en pareil cas, l'hydrémie persister ou même s'accentuer, bien que le traitement ait été suspendu; chez certains malades, cette hydratation progressive, survivant à la cure d'insuline qui l'a déclenchée, peut même aboutir tardivement à la formation d'œdèmes.

Toutefois les faits qui viennent d'être rapportés ne sont pas constants, et ce sont précisément les exceptions observées qui rendent difficile l'interprétation du mode d'action de l'insuline sur ce métabolisme de l'eau chez les diabétiques.

Tantôt il n'y a aucun parallélisme entre la dilution sanguine constatée au réfractomètre, et la rétention d'eau totale par l'organisme, que mesurent le bilan des échanges et la pesée quotidienne du malade. Tout se passe alors comme si l'action de l'insuline consistait dans un déplacement de l'eau, plutôt que dans une rétention véritable.

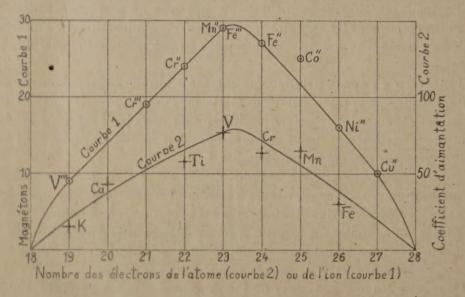
Tantôt, malgré une action des plus nettes sur la glycémie, l'acétonurie, l'amélioration des échanges azotés, l'insuline ne détermine que des variations de l'hydrémie insignifiantes, ou contraires d'un jour à l'autre.

Tantôt enfin, malgré la continuation prolongée de la cure d'insuline, le sang, après s'être d'abord plus ou moins dilué, se maintient désormais à un taux d'hydratation fixe, ou même se concentre à nouveau.

Dans cette étude si complexe de l'hydratation au cours du diabète traité par l'insuline, le réfractomètre apporte un élément nouveau, dont on ne saurait désormais se passer; en nous permettant de déceler et de chiffrer ceux des troubles métaboliques de l'eau qui affectent le sang, il nous fournit un moyen de pénétrer plus avant dans la connaissance des phénomènes d'hydratation des tissus provoqués par l'insuline.

MAGNÉTISME. — Sur le paramagnétisme indépendant de la température. Note (1) de M. Pierre Weiss et de Mile Paule Collet.

On possède une théorie électronique du diamagnétisme et une théorie de mécanique statistique du paramagnétisme variable avec la température. Il existe un troisième type de magnétisme faible : le paramagnétisme indépendant de la température dont les corps simples, à l'état solide, fournissent de nombreux exemples. Seul ce paramagnétisme constant demeure rebelle à toute théorie. Nous avons cherché dans quelques données anciennes et une observation nouvelle les éléments d'une hypothèse sur ce phénomène. A cet effet nous avons comparé la marche des deux paramagnétismes, variable et constant, dans la famille du système périodique qui s'étend de l'argon au cuivre.



Rappelons d'abord que Cabrera, développant une idée de Kossel, a montré que les moments des ions de la famille du fer, déduits du paramagnétisme variable, se placent sur une courbe régulière (courbe 1) en fonction du nombre des électrons présents dans l'ion, c'est-à-dire du nombre total des électrons de l'atome (ou numéro atomique), diminué de la valence de l'ion. Ainsi dans l'ion Fe''il y a 26 — 3 et dans l'ion Mn'' il y a 25 — 2 élec-

<sup>(1)</sup> Séance du 16 juin 1924.

trons. Ils sont l'un et l'autre portés en abscisse à 23, et leur moment atomique dominant étant le même (29 magnétons) ils sont représentés par le même point de la courbe 1. Cette représentation met en évidence la marche générale du paramagnétisme variable dans la famille du fer; elle est incomplète en ce que, ne tenant compte que des moments dominants, elle ignore qu'un même ion peut prendre plusieurs moments différents (par exemple Co" existe avec 24 et 25 magnétons). Elle présente une irrégularité dans la région de l'abscisse 25. Cette courbe repose sur des mesures de haute précision.

Nous avons représenté d'une manière analogue le paramagnétisme indépendant de la température. Puisqu'il s'agit en première ligne de corps simples nous devons logiquement porter en abscisses les numéros atomiques sans déduction de la valence. Nous portons en ordonnées les coefficients d'aimantation rapportés à l'atome, empruntés à Honda (') et à Owen (2):

Élément.	Numéro atomique.	Coefficient d'aimantation. atomique.
K	19	15,6.10-6
. Ca, . J	20	44
Ti	22	57,7
V		76,5

Ils dessinent une branche ascendante (courbe 2) partant de la même abscisse 18 que la courbe 1 et ayant avec elle une parenté évidente. (Nous laissons de côté le paramagnétisme du Cr métallique, beaucoup plus élevé, qui tombe en dehors de la série.)

Mais on rencontre aussi des combinaisons à paramagnétisme constant. Le permanganate et le ferrocyanure de potassium étudiés par Ishiwara (³) de —170° à +20° sont dans ce cas. Pour le premier le résultat brut est paramagnétique, pour le second il est diamagnétique, mais le diamagnétisme observé est nettement plus faible que la somme des diamagnétismes des atomes autres que le fer. Défalcation faite du diamagnétisme du reste de la molécule, on trouve :

Élément.		Numéro omique.	d'aimantation atomique.
Mn	 	25	64,4.10-6
Fe	 	26	29,8

<sup>(1)</sup> Annalen der Physik., t. 32, 1910, p. 1027, et Science Reports Tokio, t. 1, 1912, p. 1.

<sup>(2)</sup> Annalen der Physik., t. 37, 1912, p. 657.

<sup>(3)</sup> Science Reports, Tokio, t. 3, 1914, p. 303.

Nous ajoutons à ces nombres un résultat nouveau; nous avons mesuré par la méthode d'ascension le paramagnétisme du bichromate de potassium en solution et l'avons trouvé constant entre 14° et 50°, dans les limites de précision des mesures (1,5 pour 100). C'est la première fois, croyons-nous, que l'on rencontre le paramagnétisme constant dans une solution. La mesure absolue à la température ordinaire a donné après déduction du diamagnétisme du reste de la molécule:

Élément.	Numéro atomique.	d'aimantation
Cr		atomique. 63,3.10 <sup>-6</sup>

Pour ces trois combinaisons oxygénées la constitution électronique du porteur du magnétisme est moins bien connue que dans le cas des ions ou des éléments. Nous avons, d'une manière conséquente, porté leurs coefficients d'aimantation en fonction du numéro atomique lui-même, sans déduction, comme ceux des autres substances à coefficient constant.

Ils dessinent la branche de la courbe 2 analogue à la branche descendante de la courbe de Cabrera.

Les observations portées sur la courbe 2 sont en général moins précises que celles de la courbe 1. Dans les métaux l'influence énorme de traces de fer rend les mesures incertaines et dans les combinaisons le terme correctif du diamagnétisme, qui est du même ordre que la quantité cherchée, est connu avec une précision faible.

On devrait sans doute, pour obtenir le paramagnétisme constant dans sa pureté, déduire encore le diamagnétisme sous-jacent de l'élément paramagnétique lui-même. Mais celui-ci, peu variable dans l'étendue de la famille du fer, n'est connu que quant à son ordre de grandeur (environ —  $20 \times 10^{-6}$ ). Cette correction qui augmenterait toutes les ordonnées ne changerait pas la physionomie du phénomène.

Le parallélisme des deux courbes suggère les hypothèses suivantes : 1° Les substances à paramagnétisme constant possèdent, à nombre d'électrons égal, les mêmes moments atomiques que les ions; 2° les coefficients d'aimantation sont proportionnels aux moments.

Dans le cas du paramagnétisme variable et dans celui du paramagnétisme constant, le champ extérieur tend à orienter les moments. Mais tandis que dans le premier la force antagoniste résulte de l'agitation thermique, dans le second elle est de nature inconnue. On peut, pour en donner une expression numérique, l'assimiler à l'effet d'un champ magnétique de direction fixe par rapport à l'atome.

Dans une substance isotrope ces champs intra-atomiques Ha seront

répartis également dans toutes les directions. On a alors

$$H_{\alpha} = \frac{2}{3} \frac{\sigma_0}{\chi}$$

où σ<sub>0</sub> est le moment et γ le coefficient d'aimantation atomiques.

Si les ordonnées des deux courbes étaient proportionnelles (hypothèse 2), ce qui est le cas avec une grossière approximation, le champ intra-atomique aurait, dans tous les atomes présentant le paramagnétisme constant, la même valeur de l'ordre de 300 millions de gauss.

CHIMIE ORGANIQUE. — Décomposition catalytique d'hydrocarbures hexahy-droaromatiques et aliphatiques saturés. Contribution à l'étude du cracking des pétroles. Note (1) de MM. V. GRIGNARD et R. STRATFORD.

MM. Gault, Hessel et Altchidjian (2) viennent de présenter à l'Académie des Sciences le début d'une étude sur la décomposition pyrogénée des hydrocarbures.

De notre côté, nous avons entrepris, il y a deux ans environ, une étude à peu près parallèle à la précédente et destinée, comme celle-ci, à essayer d'élucider le mécanisme de la décomposition des hydrocarbures. Mais nous avons préféré opèrer en présence d'un catalyseur, afin de réduire au minimum l'influence de la température (3).

A la suite des beaux travaux de Friedel et Crafts, l'action du chlorure d'aluminium sur les hydrocarbures aromatiques substitués avait été étudiée par de nombreux chimistes. Au contraire, à peu près rien n'avait été fait sur les hydrocarbures cyclaniques et sur les aliphatiques saturés qui sont les constituants essentiels des pétroles. On savait cependant que le cracking des pétroles en présence du chlorure d'aluminium conduit exclusivement, comme produits distillables, à des hydrocarbures saturés.

Mais les recherches industrielles de Mc Afee (4), aussi bien que l'étude de laboratoire effectuée par A. Pictet et Mila Lerezynska (8), ayant porté sur des mélanges com-

<sup>(1)</sup> Séance du 10 juin 1924.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 178, 1924, p. 1562.

<sup>(3)</sup> Ce travail avait été amorcé pendant la guerre par des recherches sur les pétroles effectuées par MM. Grignard, G. Rivat et C. Toussaint, avant que leur fussent connus les résultats de Mc Afee et de A. Pictet et I. Lerezynska, lesquels d'ailleurs ils n'apportaient aucun fait nouveau.

<sup>(4)</sup> J. Ind. Chem., t. 7, 1915, p. 737.

<sup>(§)</sup> Bull. Soc. chim., t. 19, 1916, p. 326.

plexes, il n'avait pas été possible de saisir avec quelque précision le mécanisme des transformations.

Il nous a donc paru intéressant d'étudier, isolément et à l'état pur, un certain nombre d'hydrocarbures analogues à ceux que l'on rencontre dans les pétroles.

A côté d'hydrocarbures aliphatiques à chaînes normales ou ramifiées, nous avons choisi uniquement, pour l'instant, une série d'hydrocarbures cyclohexaniques, plus faciles à se procurer que les cyclopentanes.

La place manque ici pour exposer en détail l'ensemble de ce travail ('); nous nous contenterons d'en indiquer les grandes lignes et d'en souligner les résultats les plus importants.

Les hydrocarbures initiaux ont été préparés par divers procédés classiques. En particulier, pour les cyclohexanes, nous avons employé très avantageusement la méthode d'hydrogénation catalytique des benzènes substitués, en présence de noir de platine oxydé, suivant la méthode de Voorhees et R. Adams (²), avec la modification de R. Adams et R. Schriner (³).

Nous avons ainsi utilisé: dans la série aliphatique, l'octane, le décane et l'heptadécane normaux, le diisobutyle et le diisoamyle; dans la série cyclohexanique, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, les trois diméthyl-, le m-diéthyl-, les n-propyl-et isopropyl-, les n-butyl-, sec-butyl- et tert-butyl-, enfin les n-amyl- et isoamylcyclohexanes.

Le cracking des hydrocarbures a été étudié sur des quantités de chlorure d'aluminium variant entre 20 et 30 pour 100 du poids, et à des tempéraratures généralement comprises entre 120 et 150°.

Les gaz dégagés ont été identifiés par liquéfaction, détermination approximative du point d'ébullition et combustion eudiométrique. Les carbures cyclohexaniques, par déshydrogénation catalytique sur le palladium, vers 300°, selon la méthode de Zelinsky (\*), ont été transformés en carbures aromatiques correspondants faciles à caractériser.

Voici les résultats les plus importants :

1° Le cyclohexane et le méthylcyclohexane ne sont pas modifiés. Les diméthylcyclohexanes o- et p- s'isomérisent en méta, le p-, moins facilement que l'o.

<sup>(1)</sup> Pour les détails, voir Thèse de R. Stratford (Lyon, 1924).

<sup>(2)</sup> et (3) J. Am. Ch. Soc., t. 44, 1922, p. 1397; t. 45, 1923, p. 2171.

<sup>(\*)</sup> Ber., t. 44, 1911, p. 312.

2º Les dérivés à chaîne latérale en C² ou C³, ramisiée ou non, ne subissent que très faiblement le cracking, c'est-à-dire qu'une légère proportion (1 à 5 pour 100) est dédoublée en carbure saturé correspondant au radical aliphatique et en cyclohexène qui se polymérise en présence de AlCl³. Mais d'autre part, tout le reste du produit initial est isomérisé : la chaîne latérale donne naissance à autant de groupements CH³ qu'elle contient d'atomes de C et ceux-ci se fixent sur le noyau, en méta les uns par rapport aux autres.

Le m-diéthylcyclohexane est surtout transformé en tétraméthylcyclohexane, mais quand les deux radicaux « éthyl » se détachent, ils se soudent en butane.

3º Avec les trois butyleyclohexanes, le cracking augmente un peu (13 à 15 pour 100); avec le normal et le secondaire, l'hydrocarbure libéré est du n-butane, le tertiobutyleyclohexane donne un mélange des deux butanes. Le reste de l'hydrocarbure initial est transformé en un mélange de tétraméthyleyclohexanes.

4° Les amyl- et isoamyleyclohexanes présentent un fait nouveau. Le cracking est beaucoup plus important (70 et 42 pour 100), mais c'est encore du butane normal qui se sépare. Il y a donc rupture de la chaîne, non plus à son origine, mais entre les premier et deuxième atomes de carbone. En correspondance avec ce phénomène, il se fait du méthyleyclohexane.

L'isomérisation se produit comme précédemment sur le reste du composé primitif et conduit à un mélange de tétraméthyle et de pentaméthylevelohexanes.

Ainsi, les cyclohexanes substitués subissent une double transformation : un cracking dont l'importance, nulle au début, augmente avec la longueur de la chaîne et une isomérisation qui conduit uniquement à des polyméthylevelohexanes.

5° Les hydrocarbures aliphatiques étudiés, n-octane et diisobutyle, n-décane et diisoamyle, heptadécane, ont manifesté une propriété encore insoupçonnée. Le cracking sépare dans tous les cas du butane normal et aussitôt que la chaîne devient assez longue, c'est-à-dire à partir des décanes, elle se coupe simultanément par les deux extrémités. Bien entendu, comme précédemment, le tronçon non saturé se polymérise plus ou moins.

Cet ensemble de résultats semble donc manifester nettement une aptitude particulière, aussi bien des chaînes latérales cyclohexaniques que des chaînes aliphatiques, à donner du butane normal sous l'action du chlorure d'aluminium. Les proportions varient avec la température, la durée

du chauffage et la quantité de catalyseur, mais le phénomène reste le même.

On peut, dans une certaine mesure, expliquer ces faits, en s'appuyant sur la théorie de l'affinité variable de Meerwein et de Orekhoff, mais un certain nombre de points restent obscurs et appellent de nouvelles expériences. En particulier, il y aurait lieu d'examiner le cas des cyclohexanes substitués par des chaînes supérieures à C<sup>5</sup> et, dans la série aliphatique, les nonanes et les chaînes ramifiées ailleurs qu'à l'extrémité. D'autre part, les cyclopentanes sont à étudier en entier.

Enfin, il y a lieu de rechercher dans quelles conditions et sous l'influence de quels catalyseurs peuvent se former ou se rompre les cycles en C<sup>5</sup> et C<sup>6</sup>, pour ne parler que des plus importants. O. Aschan (4), par action du chlorure d'aluminium sur l'amylène, pense bien avoir obtenu, à côté d'autres produits, un peu de méthylcyclobutane et, avec le cyclohexane, un peu de méthylcyclopentane. Mais ces résultats sont trop imprécis et trop isolés pour jeter quelque clarté sur le problème.

#### TOXICOLOGIE. - Sur la toxicité des sels de cuivre. Note de M. Jean Effront.

On emploie couramment les sels de cuivre pour le verdissage des légumes (pois, haricots, cornichons, etc.). Les légumes ainsi traités contiennent souvent jusqu'à 0g,020 pour 100 de cuivre métallique, ce qui représente une dose environ 30 fois plus forte que leur teneur normale en métal. Pour justifier cette pratique, on affirme que le métal forme une combinaison insoluble, et que la dose de cuivre que contient le légume ainsi verdi est trop faible pour être nocive.

Mais les combinaisons par absorption du cuivre sont loin d'avoir la stabilité qu'on leur attribue et, de plus, des doses très faibles de cuivre peuvent, dans certains cas, produire des conséquences fâcheuses pour l'organisme.

A l'appui de cette opinion, nous pouvons citer des constatations de fait, qui nous permettront, en outre, de rechercher les facteurs qui interviennent dans la toxicité du métal.

Dans un pensionnat des environs de Grenoblé, où j'étais de passage, j'avais, avec deux autres personnes, cueilli des groseilles d'arbustes placés entre des plants de vigne,

<sup>(1)</sup> Lieb. Ann., t. 324, 1902, p. 1.

sulfatés depuis peu. Au cours de la récolte, qui servit au dessert de quinze pensionnaires, nous avions absorbé une certaine quantité de fruits. Or, dans la soirée nous tombâmes tous trois malades. L'indisposition accompagnée des signes caractéristiques de l'empoisonnement: vomissements, coliques, etc., dura 24 heures pour deux d'entre nous et une huitaine de jours pour le troisième. Le médecin traitant l'attribua à une intoxication par le cuivre, et l'on peut admettre une corrélation entre cette intoxication et le fait que les plants de vigne avoisinant les groseilliers avaient été traités par la bouillie bordelaise. L'analyse des fruits révéla, en effet, la présence de ot, 038 pour 100 de cuivre. Les 50 à 150° de groseilles que pouvait avoir absorbé chacun de nous contenaient donc 20 à 60 de groseilles que pouvait avoir absorbé chacun de nous contenaient de ces groseilles comme dessert ne furent pas incommodées. On en peut conclure que le cuivre à faible dose peut être toxique, mais que ses propriétés toxiques varient jusqu'à disparaître, suivant qu'il est absorbé à jeun ou pendant un repas.

Un autre fait nous a été rapporté par M. Blanchet: Dans une propriété des environs de Châteauroux où se pratique l'élevage, les lapins sont parfois nourris, à défaut d'herbes, par des feuillages de vigne. Or il a été constaté que cette nourriture devient dangereuse après le sulfatage. Elle provoque alors des empoisonnements. Il y a été constaté aussi que cet inconvénient ne se produit qu'en cas de suppression simultanée des betteraves qui généralement entrent dans la ration régulière. L'addition d'une faible dose de betteraves à la nourriture permettait aux animaux de supporter sans inconvénient les feuilles sulfatées. Cette action des betteraves s'explique par la propriété qu'ont les pulpes végétales d'absorber les sels métalliques.

L'action différente du cuivre, suivant qu'il est absorbé à jeun ou pendant les repas s'explique de la même manière. Les légumes, pommes de terre, salades, possèdent tous, quoique à des degrés différents, un pouvoir absorbant pour les métaux. Lorsque le cuivre se fixe, en cours de digestion, sur des pulpes, il est éliminé, sans inconvénient, avec les excréments.

Et si l'on peut, suivant l'expérience ancienne de Galippe, se servir sans inconvénient d'ustensiles de cuivre pour la cuisine, c'est probablement aussi grâce au pouvoir absorbant de certains aliments qui rendent inoffensif le vert-de-gris.

Le tableau ci-dessous indique le degré du pouvoir absorbant de différentes pulpes :

		100% de pulpe				
	ŧ	absorbent de sulfate	Épuisement			
Absorbants.	•	de cuivre anhydre.	pour 100.			
Pommes de terre	* * * • • • • • • • • • • • • • • • • •	4,29	24,6			
Poireaux		4,97	27,5			
Betteraves		7,06	.40,4			
Navets		12,36	68,5			

Les constatations ci-dessus ont été faites au moyen de solutions de sulfate de cuivre contenant, 7<sup>g</sup>, 215 de SO<sup>4</sup> Cu, et avec 4<sup>g</sup> de pulpe dans 100<sup>em<sup>8</sup></sup>.

L'absorption par la pulpe de navet donne des résultats variables suivant le degré de dilution :

Sel de cuivre par litre.		100s' de pulpe absorbent de sulfate de cuivre anhydre.		Épuisement pour 100.
14,43:	 	 15,24	1.	41,7
7,215	 			68,5
3,607	 	 8,45	\ .	94,36

On constate que l'absorption est beaucoup plus complète dans les solutions diluées. On arrive, en effet, à un degré d'épuisement de 94,36 pour 100, ce qui revient à dire que la pulpe enlève 94,36 pour 100 du cuivre contenu dans la solution. En employant un excédent de pulpe, on arrive à un épuisement pratiquement complet.

Dans la pulpe retirée de la solution de sulfate de cuivre, on constate la présence de sulfate. Cette constatation nous a amené tout d'abord à croire que le cuivre se trouve absorbé à l'état de sulfate de cuivre (¹). Une analyse quantitative d'acide sulfurique dans la pulpe d'une part et dans le liquide de l'autre a démontré que le métal seul se trouve fixé sur la pulpe. La réaction se passe entre l'organate alcalin et le sel métallique en produisant un organate de cuivre et un sulfate alcalin, ce dernier pouvant être enlevé complètement par lavages.

Les pulpes, en sortant du bain de cuivre, ne cèdent pas le métal absorbé par lavage à l'eau. Mais les essais faits pour extraire le sel de cuivre des pulpes démontrent que le phénomène d'absorption est réversible dans certains cas.

A ce point de vue, la réaction du milieu joue un grand rôle. En présence d'une faible dose d'acide (moins de 1<sup>g</sup> par litre) il y a extraction, mais très faible. Le retour s'accentue à mesure qu'on augmente l'acidité. On peut arriver à extraire de 30 à 50 pour 100.

On augmente aussi l'extraction en ajoutant à la solution soit de sels de calcium, soit des peptones. Avec une solution d'acétate de calcium N/10 on retire 25 pour 100 du sel de cuivre contenu dans la pulpe. L'action des peptones est curieuse. Les peptones Witte à 1 pour 100 produisent déjà un certain effet. Mais les peptones trypsiques sont beaucoup plus actives et, dans les mêmes conditions de concentration, le retour dépasse 40 pour 100.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 178, 1924, p. 2032:

En résumé, les sels de cuivre qui, absorbés en faible dose, étaient considérés comme inoffensifs, peuvent, dans certains cas, provoquer des accidents graves.

Leur toxicité dépend de deux facteurs :

1º Du pouvoir absorbant des aliments;

2º De la réversibilité dans l'absorption.

Dans l'alimentation normale, il entre dans le régime assez de substances absorbantes (légumes, salades, fruits, etc.), pour retenir et rendre inossensif le cuivre. Mais en cas d'hyperchlorhydrie et, en général, dans tous les cas où l'assimilation se trouve ralentie, l'action nocive du cuivre pourrait se manifester, à la suite de la mise en liberté du cuivre absorbé.

Les sels de plomb se comportent de la même façon que les sels de cuivre. Ils sont même absorbés plus activement. Ils fournissent aussi des combinaisons par absorption irréversible et se laissent aussi extraire, en présence d'une forte acidité, par les sels de calcium et les peptones. Les pulpes végétales sont donc des antidotes tout à fait naturels des sels de cuivre et de plomb.

#### ÉLECTIONS.

Par 46 suffrages contre 4 à M. Thaxter, 2 à M. De Wildeman et i bulletin blanc, M. Giovanni Battista De Toni est élu Correspondant pour la Section de Botanique en remplacement de M. Warming, décèdé.

## PRÉSENTATIONS.

Pour la chaire de Physique générale dans ses rapports avec l'industrie déclarée vacante au Conservatoire national des Arts et Métiers, M. Jules Lemoine est désigné en première ligne par 55 suffrages contre 1 à M. Edmond Bauer.

Pour la seconde ligne, M. EDMOND BAUER obtient l'unanimité des 45 suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'instruction publique, des beaux-arts et de l'enseignement technique comprendra:

En première ligne..... M. Jules Lemoine En seconde ligne .... M. Edmond Bauer Pour la chaire de Chimie appliquée aux industries des chaux et ciments, céramique et verrerie, applications du chauffage industriel à ces industries, déclarée vacante au Conservatoire national des Arts et Métiers, M. Emilio Damour est désigné en première ligne par 37 suffrages contre 15 à M. Albert Granger. Il y a 1 bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, M. Albert Granger obtient 35 suffrages contre 1 à M. Frion. Il y a 5 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'instruction publique, des beaux-arts et de l'enseignement technique comprendra:

En première ligne . . . . . . . M. Emilio Damour En seconde ligne . . . . . . M. Albert Granger

#### CORRESPONDANCE.

- M. le Secretaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance:
- 10 Blood as a physicochemical system (II), par L. J. Henderson, A. V. Bock, II. Field Jr et J. L. Stoddard. (Présenté par M. M. d'Ocagne.)
- 2º Résultats des fouilles de la grotte sépulcrale néolithique de Minh Cam (Annam). Note sur un outil en rhyolite grossièrement taillé provenant du massif du Bac Son (Tonkin), par Étienne Patte.
- 3° C. Levaditi. Le bismuth dans le traitement de la syphilis. (Présenté par M. E. Roux.)
- 4° Les quinze premiers volumes du Journal of the Indian Mathematical Society.
- 5º Union internationale de physique pure et appliquée. Assemblée générale constitutive Paris, décembre 1923. Procès-verbal.
- M. F. Fenaret, directeur de l'École des hautes études commerciales et industrielles de Lille, adresse un Rapport sur l'emploi qui a été fait de la subvention accordée en 1919 sur la Fondation Loutreuil.

GÉOMÉTRIE ALGÉBRIQUE. — Sur les systèmes de points dans un plan.

Note de M. Marcel Légaut.

1. Soit A un système de points d'un plan (en nombre fini). Appelons singularité de A, pour une courbe quelconque du plan de degré l, l'excès du nombre des points de A sur le nombre des conditions indépendantes que A impose à une courbe d'ordre l pour le contenir. Je me suis proposé de calculer, dans des cas très étendus, la singularité d'un système A. Je donnerai ci-après un aperçu de la méthode que j'ai employée. Les seules propositions qu'elle utilise sont des conséquences immédiates d'un théorème classique de Nœther.

J'entendrai par l'expression « la courbe d'ordre l » une courbe quelconque de ce degré. J'appelle première courbe minima d'un système A, la
courbe de plus petit degré qui puisse passer par A. Suivant les circonstances,
elle est unique ou dépend de paramètres. La deuxième courbe minima est la
courbe de plus petit degré qui puisse passer par A sans contenir nécessairement la précédente. Elle n'est jamais unique, mais en général recoupe cette
dernière suivant un nouveau système A, bien déterminé. A, est le premier
réduit de A; le premier réduit de A, etc.
L'ensemble des réduits de A constitue sa réduction. Cette réduction est
rattachée intimement au système A, c'est de sa considération que je déduis
le calcul de la singularité.

' Je suppose dans la suite de ce travail que les systèmes de points étudiés, ainsi que leurs réduits sont constitués par des points non infiniment voisins. C'est d'ailleurs là une restriction suffisante, mais non nécessaire à l'exactitude du raisonnement employé.

2. Construction des systèmes de points réguliers. — J'appelle système général, un système de  $\Lambda$  points qui impose  $\Lambda$  conditions indépendantes à sa première courbe minima pour qu'elle le contienne. Un tel système se réduit, comme je le démontre, à l'intersection totale de deux droites, d'une droite et d'une conique ou de deux coniques. En faisant passer par ce système deux courbes de degré suffisamment élevé, on obtient un nouveau système B qui les admet pour courbes minima. On conçoit ainsi la manière de construire des systèmes de points de plus en plus complexes. D'une façon précise, si le système  $\Lambda$  admet des courbes minima de degrés n et m, et si son premier réduit admet la première courbe minima de degré  $n_{+}$ , les degrés n et n des deux courbes qui permettent d'obtenir le nouveau système n

doivent satisfaire aux inégalités

$$z \geq t \geq m + n - n_1$$
.

Remarquons que les courbes ne sont pas obligatoirement indécomposables, mais si elles sont composées, on suppose essentiellement que chaque partie indécomposable contienne des points des systèmes A et B. Les systèmes ainsi obtenus sont dits réguliers, en ce sens qu'aucun de leurs réduits n'admet une première courbe minima dont une partie indécomposable ne passe par aucun point du réduit suivant. Par définition la spécialité d'un système désigne actuellement le rang du premier réduit général.

3. Singularité des systèmes de points réguliers. — Elle se déduit de la considération de la réduction du système. Soit A un système de courbes minima  $C_n$  et  $C_m$ , de degrés n et m, dont le réduit  $A_4$  admet la première courbe minima  $C_{n_1}$   $C_n$  et  $C_{n_4}$  se recoupent suivant le système  $\alpha$ : A et  $\alpha$  sont corésiduels sur  $C_n$ , de sorte que les séries découpées sur  $C_n$  par les courbes de degré l passant par A et celles de degré  $l + n_4 - m$  passant par  $\alpha$  sont confondues. L'égalité des dimensions de ces deux séries détermine une relation entre la singularité de A pour les courbes de degré l et celle de  $\alpha$  pour les courbes de degré l et celle de l et celle de l et celle de l et celle l et l

La singularité d'un système régulier, de spécialité  $\sigma$ , est donnée par les expressions suivantes :

$$h_{0} \leq l < h_{c}, \qquad s' = A - \frac{(l+1)(l+2)}{2} + \sum_{0}^{n} [\psi_{(h_{2i}-l)} + \psi_{(k_{2i}-l)}],$$

$$h_{c} \leq l, \qquad s' = \sum_{0}^{n} [\varphi_{(h_{2i+1}-l)} + \varphi_{(k_{2i+1}-l)}];$$

$$\varphi(u-l) = \frac{(u-l-1)(u-l-2)}{2} \quad \text{si} \quad l < u-2, \qquad \varphi(u-l) = 0 \quad \text{si} \quad l \geq u-2;$$

$$\psi(u-l) = \frac{(u-l-1)(u-l-2)}{2} \quad \text{si} \quad l \leq u, \qquad \psi(u-l) = 0 \quad \text{si} \quad l \leq u;$$

$$h_{2i} = M - M_{1} \dots + n_{2i}, \qquad h_{2i} = M - M_{1} \dots + m_{2i},$$

$$h_{2i+1} = M - M_{1} \dots - n_{2i+1}, \qquad h_{2i+1} = M - M_{1} \dots - m_{2i+1}.$$

$$h_{c} = M - M_{1} \dots + n_{2u+2} \qquad (M_{i} = m_{i} + n_{i}),$$

$$\frac{\sigma - 2}{2} \leq u < \frac{\sigma}{2}, \qquad \frac{\sigma - 3}{2} \leq c < \frac{\sigma - 1}{2}.$$

La donnée des nombres h et k, appelés caractéristiques, ainsi que celle

du nombre A des points permettent de construire le système puisque leurs expressions donnent les degrés des courbes minima des réduits successifs.

Voici une proposition qui fera comprendre l'importance du rôle des caractéristiques.

L'équation générale des courbes de degré l, passant par un système de points, peut se mettre sous la forme

$$\mathbf{F}_{l} = \sum_{i}^{n} \left[ u_{2i} \mathbf{F}_{h_{1i}} + v_{2i} \mathbf{F}_{k_{1i}} \right] + \sum_{i}^{n} w_{i} \mathbf{F}_{h_{i}}^{(i)} = \mathbf{o},$$

 $F_{h_{ij}} = 0$ ,  $F_{h_{ij}} = 0$  sont les équations de courbes passant par le système, convenablement choisies, de degrés  $h_{2i}$ ,  $h_{2i}$ ,  $h_{c}$ ;  $u_{2i}$ ,  $v_{2i}$ ,  $w_{2i}$  des polynomes arbitraires de degrés  $l - h_{2i}$ ,  $l - h_{c}$  qui sont identiquement nuls quand ces quantités sont négatives.

Si l est suffisamment grand, il n'est pas mécessaire d'employer toutes ces courbes. Ainsi lorsque l est supérieur à  $h_0 + k_0 + h_2 - k_2 - 2$ , l'équation générale des courbes de degré l passant par le système est

$$F_1 = u_0 F_{h_0} + v_0 F_{h_0} + u_2 F_{h_2} = 0$$

MÉCANIQUE. — La gravitation et le principe de l'égalité de l'action et de la réaction. Note de M. G. Maneff, présentée par M. L. Lecornu.

1. En comparant les différentes théories concernant l'électrodynamique des corps en mouvement, H. Poincaré (¹) a montré que la théorie de M. H. Lorentz, tout en étant la plus satisfaisante, présente un point faible : elle ne s'accorde pas avec le principe de l'égalité de l'action et de la réaction. C'est ce qui a poussé M. Abraham (²) à considérer la quantité de mouvement électromagnétique. Hasenöhrl (³) en admettant la quantité électromagnétique a montré qu'on en peut déduire la contraction de Lorentz. Enfin M. M. Planck (¹) a introduit cette quantité dans la dynamique générale et il considère le troisième principe de Newton ainsi étendu comme un théorème de l'inertie de l'énergie.

II. Nous prenons comme base de nos considérations le principe de l'éga-

<sup>(1)</sup> Électricité et Optique, 1901, p. 448.

<sup>(2)</sup> Annalen der Physik, t. 10, 1903, p. 105.

<sup>(3)</sup> Sitz. Ber. d. Akad zu Wien, t. 116, IIa, 1907, p. 1400.

<sup>(4)</sup> Phys. Zeitschr., t. 9, 1908, p. 828.

lité de l'action et de la réaction ainsi généralisé pour l'énergie et le temps absolu de la mécanique classique. Nos montres marchent dans tous les systèmes immobiles et en mouvement avec le même temps (temps universel). Les transformations de Lorentz s'ensuivent de manière naturelle (Hasenohrl) et la contraction des longueurs et la dilatation du temps, ainsi que l'expérience de Michelson, apparaissent comme une conséquence de l'inertie de l'énergie. Le temps local de Lorentz perd sa réalité et apparaît comme une fiction mathématique: c'est un temps paramétrique. Il s'ensuit que le principe classique de la relativité n'est pas valable dans la mécanique ordinaire, et c'est la conséquence unique d'un caractère paradoxal de notre thèse. Mais puisque dans le domaine des vitesses ordinaires on peut négliger  $\frac{v^2}{c^2}$ , les transformations de Galilée gardent pratiquement leur validité.

Ensin il est clair que je n'ai pas de raison pour nier à l'éther son existence. III. Les expériences d'Eötwös et l'inertie de l'énergie conduisent au postulat de la gravité de l'énergie [M. Abraham (¹)], ce qui veut dire que dans un champ de gravitation (l'énergie totale de l'oscillation lumineuse étant constante) une partie de l'énergie cinétique de l'oscillation sera transformée en énergie potentielle gravisique. Quand l'énergie radiante s'éloigne du centre gravisique, l'énergie potentielle de la radiation augmente aux dépens de l'énergie cinétique, selon le principe de la conservation de l'énergie, et l'on a

$$\frac{g \,\mathrm{M}\,m}{r^2}\,dm = -\,d\mathrm{E}.$$

En mettant  $m = \frac{E}{c^2}$ , l'intégration de cette équation entre les limites  $r_1, r_2$ , respectivement  $E_1, E_2$ , conduit à

$$E_2 = E_1 e^{-\frac{gM}{r_1}(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2})}$$
.

En développant en série et retenant les deux premiers termes, on obtient l'expression

(3) 
$$E_2 = E_1 \left( \mathbf{I} + \frac{\mathbf{U}}{c^2} \right),$$

où U est la différence de l'énergie potentielle aux distances  $r_1$  et  $r_2$ . Appliquons à la formule (3) le théorème des quanta,  $E = h \nu$ , où  $\nu$  est la fré-

<sup>(1)</sup> Phys. Zeitschr., t. 13, 1912, p. 793.

quence. Cette formule devient

$$\gamma_2 = \gamma_1 \left( 1 + \frac{U}{c_2} \right),$$

d'où découle le déplacement des raies spectrales vers le rouge.

D'autre part, en combinant le théorème de la conservation de la quantité de mouvement

$$m_1c_1 = m_2c_2$$

avec l'expression (2), divisée par c2, nous aurons

(5) 
$$c_1 = c_2 e^{-\frac{2M}{r_1} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_1} \right)}.$$

Si l'on pose  $r_2 = \infty$ ,  $c_2$  devient dans ce cas égale à la vitesse c de la lumière en l'absence du champ de la gravitation, et cette dernière formule devient

$$c_1 = c e^{-cr_1}.$$

dont une expression approchée est donnée par

$$c_i = c \left( \mathbf{1} + \frac{\mathbf{U}}{c^2} \right),$$

c'est-à-dire que la vitesse de la lumière diminue au fur et à mesure du rapprochement au centre de gravitation.

Les équations (3), (4) et (7) sont les équations de la théorie de la gravitation d'Einstein (1), obtenues avec le principe d'équivalence.

MOTEURS THERMIQUES. — Au sujet de l'emploi des alliages légers et ultralégers pour les pistons de moteurs à explosion. Note de M. DE FLEURY; présentée par M. A. Mesnager.

Une Note récente de M. Dumanois (2) appelle les observations suivantes :

Ses conclusions sont basées sur l'hypothèse implicite que la chaleur traverse la paroi du fond des pistons normalement à son épaisseur. Ce mode correspond au refroidissement des parois de la chambre à explosion, mais non à celui des pistons.

En effet, il est reconnu que le refroidissement du fond de piston se

<sup>(1)</sup> Annalen der Physik, t. 35, 1911, p. 898.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 178, 1924, p. 1957.

fait principalement par conductibilité vers les parois en contact avec le cylindre. Comme on est maître de faire varier ces surfaces de contact, ainsi que de faire varier les sections d'écoulement, de façon rationnelle, du centre à la périphérie, ce n'est plus la conductibilité spécifique du métal qu'il faut considérer, mais la conductibilité globale résultant à la fois de la conductibilité et des sections offertes au passage de la chaleur.

Si l'on considère au centre du fond de pistons plats, par exemple, deux surfaces concentriques de diamètres d et D, on conçoit que les sections de passage au droit des périmètres p et P doivent être au moins dans le rapport des surfaces d'absorption en négligeant les écarts superficiels secondaires de température.

Chaque périmètre, étant déjà proportionnel au diamètre correspondant, il suffit, en gros, que les épaisseurs du fond le long de p et P soient ellesmêmes proportionnelles aux diamètres, pour que l'écoulement homogène soit assuré, ce qui correspond théoriquement à une forme conique creuse du fond à l'intérieur.

On voit donc qu'il suffira, à titre d'exemple de solution constructive, de diminuer l'angle au sommet du cône avec un métal plus léger et de moindre conductibilité, pour obtenir le même refroidissement du piston (car c'est le refroidissement du piston qu'il faut assurer) qu'avec un métal plus conducteur, en supposant le même pouvoir absorbant aux deux surfaces, c'est-à-dire sans même faire intervenir la valeur du pouvoir émissif ou convectif, en première approximation.

L'avantage exploitable du métal le plus léger est plus important encore, si l'on considère que le fond ne constitue qu'une fraction de la totalité de la masse des pistons.

Il est évident qu'une relation d'optimum gouverne les deux facteurs de refroidissement et de légèreté de l'organe, en fonction des régimes de carburation, de compression, de détente, et de vitesse de rotation, pour chaque moteur, et aussi en fonction des masses des autres pièces en mouvement de l'équipement mobile de l'embiellage, où il y a encore tant à gagner également par l'emploi des métaux légers. On conçoit donc que l'emploi de pistons en métaux les plus légers puisse changer totalement les limites de la condition optima.

Dans les limites actuelles exploitées des pistons minces et ultra-allégés des moteurs, le gain mécanique, procuré par l'allégement, est très inférieur à celui que l'on peut obtenir par le bon refroidissement des pistons.

En effet, le piston constitue une grande fraction de la paroi interne

de la chambre à explosion, et, qui plus est, une paroi fonctionnellement fort mal refroidie, ce qu'ont perdu de vue de nombreux constructeurs dans l'application des métaux légers aux pistons. On peut opposer, par contraste, le soin apporté par ces mêmes constructeurs, au refroidissement méticuleux de toutes les parties de la culasse; et tous les automobilistes connaissent les perturbations graves que provoque, sur le rendement et le fonctionnement d'un moteur, un échaussement, même local de la chambre, qu'il s'agisse des soupapes, d'arêtes vives de filetages, d'extrémités de fils de bougie, etc. et aussi de pistons trop minces.

Le fond des pistons bien refroidi procure les avantages suivants, qui s'additionnent tous, et qui ont leur répercussion utile indirecte sur toutes les parois de la chambre à explosion:

ro Conservation du faible pouvoir absorbant de la surface qui reste propre, au lieu de la perte de calories résultant de l'absorption accrue des surfaces mates et noircies par la décomposition des huiles à la haute température des parois des pistons minces, c'est-à-dire possibilité d'accroître la détente utilement.

2º Possibilité d'accroître la compression sans craindre les allumages prématurés, que provoquent les dépôts charbonneux à points incandescents, ces derniers étant supprimés, et conséquemment par surcroît, sécurité accrue de fonctionnement, vis-à-vis des perturbations des régimes de carburation et de graissage.

3º Moindre dilatation du fait de la moindre température de l'organe et conséquemment moindre jeu, avantage mis en évidence d'ailleurs, par la suppression du claquement à froid, et par la diminution de consommation d'huile. De fait, tous les pistons d'alpax à fonds épais sont usinés sur des cotes de pistons fonte, ce qui témoigne d'un fonctionnement à plus basse température de l'organe.

4º Accroissement de puissance, non seulement à cause du rendement, mais probablement à cause de la plus grande masse de gaz moins dilatés à l'admission, par les parois plus froides, et diminution nette des encrassements de la chambre à explosion et des encrassements de bougies.

5º Il y a lieu de remarquer que si I'on veut tirer tout le parti des avantages signalés, on sera conduit à des modifications sensibles dans la construction des moteurs, et même probablement à l'utilisation, en toute sécurité, de régimes de carburation, de compression et de détente, dissérents des régimes auxquels on se limite actuellement.

La plupart de ces résultats peuvent être partiellement acquis de façon tan-

gible, très constante et sans inconvénients spéciaux sur les moteurs ordinaires. Cela résulte de transformations de très nombreux moteurs vieux ou modernes, qui sont chaque jour considérablement améliorés sur ces directives, par M. Floquet que je dois associer à la mise au point expérimentale.

Cela met en évidence les causes profondes de la supériorité considérable des métaux les plus légers pour l'établissement des pistons. L'alpax, dont la densité est de 2,6, est en voie de détrôner rapidement les alliages au cuivre dont la densité est de 15 pour 100 supérieure, avec, en plus, en faveur de l'alpax, un coefficient de dilatation moindre. De même, le magnésium, dont la densité est de 1,8 seulement, s'imposera avec la même rigueur, à son tour, pour les moteurs encore plus poussés en régimes.

Il ne s'agit pas de pistons ultra-allégés, mais au contraire relativement de pistons épais en métaux légers dont le principe de conception est totalement opposé à celui des premiers.

La portée de la question dépasse, et de beaucoup, celle d'un détail constructif ou d'un progrès fonctionnel local.

Les métaux les plus légers apportent, en réalité, un véritable changement d'échelle dans les possibilités pratiques et constructives, ouvertes à l'application plus rigoureuse des principes thermodynamiques posés par Carnot. C'est dire que les métaux légers et ultra-légers constituent vraisemblablement la base même de progrès généraux et inespérés dans le domaine thermodynamique et mécanique.

MOTEURS THERMIQUES. — Au sujet des moteurs d'aviation à très haute compression. Note (1) de M. P. Dumanois, présentée par M. Rateau.

Le rendement thermique théorique des moteurs à explosion dépendant uniquement du rapport de compression volumétrique, et l'augmentation de compression volumétrique se traduisant, toutes choses égales d'ailleurs, par une augmentation du couple et une diminution de la consommation par cheval-heure, il y a intérêt fondamental à augmenter autant qu'il est possible le rapport de compression volumétrique. En ce qui concerne le moteur d'aviation, l'expérience a montré qu'avec l'essence ce rapport ne pouvait guère être supérieur à 5 pour permettre le fonctionnement au sol. Au delà de cette limite il se produit des chocs et des surpressions qui compromettent la sécurité du moteur.

<sup>(1)</sup> Séance du 16 juin 1924.

On a bien réalisé des moteurs de compression plus élevée, mais il est indispensable pour éviter les chocs et les surpressions de ne pas dépasser au sol la pression d'explosion du moteur ordinaire, ce qui entraîne une réduction de puissance par rapport à celui-ci.

Pendant très longtemps on a cru que ces phénomènes étaient dus à un auto-allumage du combustible sous l'effet de l'augmentation de tempéra-

ture par la compression.

Les travaux de Ricardo en Angleterre, de Thomas Midgeley en Amérique et de nous-même ont montré qu'il n'en était rien et que le phénomène qui se produisait était un phénomène de combustion ondulatoire. Ces travaux ont montré également qu'il était possible d'éviter ce phénomène en incorporant à l'essence d'autres corps, dont quelques-uns suffisent même en proportion infime. C'est le cas, en particulier, du plomb tétra-éthyl, dans une proportion de l'ordre de \(\frac{1}{1000}\) en volume, proposé par Thomas Midgeley et auquel nous avons été conduit également. Nous n'avions d'ailleurs pas, personnellement, envisagé, au moment de nos essais, son utilisation pratique, étant donné son prix de revient élevé.

M. Midgeley a résolu le problème par un procédé de fabrication qui permet de rendre l'essence antidétonante pour un supplément de prix de l'ordre de o<sup>fr</sup>, 05 par litre. Ceci étant, on peut reculer le taux de compression volumétrique jusqu'à une valeur voisine de celle qui produirait l'auto-

allumage.

Dans le cas particulier de l'essence, on peut alors envisager une compression volumétrique de 9 au lieu de 5.

Dans ces conditions, en passant de 5 à 9, la pression d'explosion est multipliée par 1,9; le rendement thermique par 1,23. Par contre, du fait de l'augmentation des pressions, le rendement mécanique sera légèrement diminué, mais on peut néanmoins compter sur une augmentation de couple d'au moins 18 pour 100.

Toutefois, l'augmentation de la pression d'explosion rend nécessaire le renforcement du moteur, pour obtenir une solidité équivalente, ce qui entraîne une augmentation de poids qu'il est possible de chiffrer.

Le poids d'un moteur comprend en esset trois catégories de pièces :

1º Celles dont le poids est indépendant de la pression d'explosion (arbre à cames, distribution, etc.);

2º Celles dont le poids varie comme la pression d'explosion (pièces travaillant à la traction, au cisaillement ou à la compression);

3º Celles qui varient comme la racine cubique de la pression (pièces supportant des moments de flexion ou de torsion).

En se référant à des moteurs existants on peut chiffrer l'augmentation de poids par 12 pour 100 environ.

Dès lors, le problème se pose de la façon suivante :

Etant donné un avion réalisant certaines performances avec un moteur usuel à compression 5, quelle serait l'amélioration de celles-ci avec le même moteur à la compression 9?

1º Au point de vue poids, l'augmentation serait d'environ 12 pour 100, mais en même temps il y aurait diminution d'approvisionnement d'essence.

Si nous prenons un moteur de 350 CV, pesant 370<sup>kg</sup>, l'augmentation de poids, pour le moteur, sera de 45<sup>kg</sup>, et la diminution de poids de combustible de 56<sup>kg</sup> pour 4 heures de marche représentant, en outre, une économie de 95<sup>fr</sup> au cours actuel de l'essence. La vitesse sera augmentée, sensiblement, dans le rapport des racines cubiques des puissances, soit d'environ 6 pour 100.

Mais alors le moteur se trouvera avoir au sol une puissance supérieure d'environ 18 pour 100 à celle qu'aurait donnée le moteur ordinaire, dans les mêmes conditions de fatigue mécanique.

Cette dernière puissance étant, par hypothèse, largement suffisante pour assurer le décollage, il y a intérêt à ne pas la dépasser, ce qui diminue la pression d'explosion au sol et augmente l'endurance du moteur. Ceci pourra être réalisé très simplement par une limitation, au sol, de l'ouverture du carburateur, modifiée progressivement avec l'altitude, de façon à maintenir constante, jusqu'au moment de l'ouverture en grand, la pression d'explosion réalisée au sol. Ce résultat peut être obtenu automatiquement en utilisant l'effet des variations de pression atmosphérique sur une membrane manométrique par exemple, selon des dispositifs déjà employés.

Remarquons, à ce propos, la différence essentielle avec les moteurs surcomprimés employés jusqu'à ce jour avec l'essence ordinaire. Avec ceux-ci, il est indispensable, pour éviter la détonation, de limiter au sol le remplissage de façon à ne pas dépasser une pression d'explosion de valeur supérieure à celle du moteur ordinaire; la puissance au sol a donc une valeur d'autant plus faible que la compression est plus elevée. C'est ainsi qu'avec la compression 9 la puissance au sol, d'un moteur de 350 CV devrait être ramenée à moins de 250. Dans de telles conditions, le décollage serait moins facile qu'avec le moteur ordinaire, Il pourrait même devenir impossible.

En résumé, le remplacement sur un avion donné d'un moteur à compression 5 par le même moteur à compression 9, convenablement renforcé, permise par l'emploi d'antidétonant, aurait les conséquences suivantes :

- r° Équivalence sensible au point de vue poids, pour l'ensemble moteur propulseur et approvisionnement en combustible, avec plutôt tendance au gain;
- 2º Augmentation d'environ 6 pour 100 sur la vitesse à l'altitude d'utilisation;
- 3º Possibilité de limiter la fatigue du moteur au sol tout en conservant le même excédent de puissance au sol;
- 4º Économie de consommation d'essence qui constituera l'avantage le plus considérable en donnant double bénéfice : celui d'une économie importante d'exploitation et celui d'une diminution des stocks nécessaires en temps de guerre.

Enfin la combinaison d'une surcompression de cette importance avec le turbo-Rateau permettrait d'atteindre des altitudes de 12000<sup>m</sup>.

ASTRONOMIE. — Sur un astrolabe à prisme à micromètre impersonnel.

Note de MM. V. Michkovitch et E. Mallein, présentée par M. H. Andoyer.

L'instrument dont on s'est servi pour faire les observations d'essai était un astrolabe à prisme, moyen modèle, de M. Jobin. En nous bornant simplement aux plus essentielles des modifications que nous y avons apportées pour réaliser l'idée d'un astrolabe à fil entraîné, elles peuvent être ainsi résumées:

- 1° Le réticule, composé de quatre fils formant un carré et situé dans le plan focal de l'objectif, a été remplacé par un micromètre  $(45 \times 35 \times 9^{mm})$ , muni d'un chariot mobile  $(20 \times 20^{mm})$  portant un fil d'araignée horizontal.
- 2º Le déplacement vertical du chariot est commandé par un moteur électrique à courant continu de 10 volts, muni des dispositifs de réglage nécessaires : inverseur, rhéostat, dissérentiel, d'un encombrement total très réduit.
- 3º L'appareil ainsi transformé comporte, en plus des réglages habituels, celui de l'horizontalité du fil entraîné, d'une importance fondamentale pour la précision des observations. Une vis calante à ressort, placée tout près de l'oculaire et permettant de faire tourner la boîte du micromètre autour de l'axe de la lunette, rend cette opération aisée et rapide.

Le procédé que nous avons employé pour réaliser l'horizontalité du fil ressemblait, par son principe, à celui des déterminations azimutales d'un

instrument méridien à l'aide d'une mire. Une vérification de ce réglage à l'aide d'une étoile aurait été, évidemment, préférable, mais non aussi exempt d'objection. Car rien ne prouve que ce réglage, fait dans un certain azimut, ne soit dérangé lorsqu'on fait tourner l'instrument.

En plus de ces modifications, un soin particulier a été apporté aux conditions de stabilité. Cela était d'autant plus nécessaire que le bain de mercure a été laissé solidaire de l'instrument. Le dispositif que nous avons appliqué, mais sur les détails duquel il nous est impossible d'insister ici, met l'appareil à l'abri de toute trépidation.

Voici maintenant quelques remarques relatives au mode d'observation avec l'appareil ainsi transformé.

L'instrument étant calé sur une étoile, on place le fil vers l'un des bords du champ. Au moment où l'une des images arrive sous le fil, on met le moteur en marche. Pendant quelques secondes (15<sup>s</sup>-20<sup>s</sup>), ce qui est tout à fait suffisant, on achève les réglages définitifs, consistant à amener les deux images sur la même verticale et de manière que leur coïncidence se fasse au milieu du champ; en plus, on rectifie, à l'aide du rhéostat, la vitesse de l'entraînement. Et c'est alors seulement que l'on met en action le commutateur des contacts qu'enregistre un chronographe à plumes.

L'image ainsi suivie n'est abandonnée que quelques secondes avant la coıncidence, pour refaire la même opération, avec la seconde image, en sens inverse.

En s'arrêtant deux ou trois secondes plutôt, on peut aussi, si l'on veut, donner un top à la main au moment de la coïncidence des images.

Dans le tableau ci-après on trouvera les résultats de deux soirées d'observations faites les 3 et 7 juin en vue d'une détermination de l'heure. Bien que les étoiles observées (choisies à cause de leur grandeur) ne fussent pas toutes également favorables à ce genre d'observation, les nombres du tableau permettent néanmoins de se faire une idée sur le degré de précision que l'on peut espérer atteindre avec cet instrument.

Étoiles.	° Gr.	Heure.	Azimut.	$C_p$ individ.	N.	<b>4</b> :.	ε(τ).
		3	juin 192	4.			
φ G. Ourse ξ Hercule χ G. Ourse ε Hercule γ G. Ourse δ Hercule	3,0 3,8 3,9 2,3	13.55 m 14.18 14.35 14.37 14.45 15.17	294,0 103,3	23 26 29 30	7 7 8 6 8 5	0,28 0,33 0,13 0,28 0,24 0,15	0.10
7 juin 1924.							
α Ch.de Chasse.  μ Hercule  ξ Hercule  γ Lyre  ρ Bouvier  λ Bouvier  γ Bouvier	3,5 3,8 3,3 3,8 3,0 4,3	15.31 15.36 15.42 16.33 16.46 14.53 17.5	271,4 111,5 107,7 99,6 255,9 72,6 290,4 274,1	-1.23.70 $73$ $70$ $65$ $71$ $68$ $69$ $-1.23.66$	6 7 6 7 8 8 8 8	0,22 0,23 0,16 0,28 0,20 0,19 0,12	0,08 0,08 0,06 0,10 0,07 0,07 0,05

 $N, \Delta \tau$  et  $\epsilon(\tau)$  signifient respectivement le nombre de contacts adopté, l'écart maximum entre les contacts et l'erreur moyenne d'une observation (d'un contact).

PHYSIQUE. — Sur l'application à la thermodynamique de la représentation de Fresnel. Note de M. Alfred Larrique, présentée par M. Daniel Berthelot.

On sait que les deux vecteurs fondamentaux de Fresnel (déplacement rectiligne d'un point — axe de rotation d'un élément de volume) se retrouvent dans toutes les théories de propagation des ondes; ces deux vecteurs varient périodiquement, l'un étant maximum quand l'autre est nul, suivant une relation qu'on rencontre entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dans les théories du pendule, des tuyaux sonores, etc.

A maintes reprises, d'importantes considérations générales ont été développées sur ce sujet (1).

<sup>(1)</sup> Cf. notamment: H. Poincaré, Sur l'expérience de M. Wiener (Comptes rendus, t. 112, 1891, p. 325-329); A. Cornu, même sujet (Comptes rendus, t. 112, 1891, p. 365-370); D. Berthelot, La réciprocité des phénomènes électriques et ma-

Rappelons brièvement que toute grandéur périodique sinusoïdale peut être représentée géométriquement par un vecteur imaginaire égal à sa valeur efficace, et ayant pour expression complexe

$$[q] = q(\cos\varphi \pm j\sin\varphi),$$

en désignant par j le symbole des imaginaires  $\sqrt{-1}$ , signifiant une rotation d'un angle droit autour d'un axe. Autrement dit, toute quantité complexe  $A=a\pm bj$  peut être représentée géométriquement par un vecteur OM ayant a pour projection sur un certain axe réel OX, et  $\pm b$  pour projection sur un certain axe imaginaire OY, perpendiculaire à OX.

C'est la méthode suivant laquelle on décompose, en électrotechnique, la puissance totale d'un courant alternatif en puissance active et en puissance réactive. M. Boucherot a démontré que dans un système donné l'une et l'autre se conservent.

Grâce à une semblable décomposition, M. A. Blondel a récemment soumis au calcul, et discuté dans leurs détails, les couples d'amortissement des alternateurs, les oscillations forcées des groupes électrogènes, les vibrations de leurs volants, celles des arbres des moteurs à explosion et celles des arbres porte-hélice (¹).

L'objet de la présente Note est de signaler l'intérêt que semble offrir l'utilisation, dans les calculs thermodynamiques, du précieux instrument d'investigation qu'est la représentation de Fresnel.

Déjà, la théorie cinétique des gaz admet que l'énergie cinétique moyenne du mouvement de translation des molécules est proportionnelle à la température absolue  $\theta$ . Ce mouvement de translation est, il est vrai, hypothétiquement assimilé à celui d'un projectile; mais on a incontestablement le droit de l'envisager tout aussi bien comme une vibration périodique radiale, hypothèse qui permet de porter sur l'axe réel OX l'énergie cinétique moyenne mise en jeu dans le mouvement vibratoire. Exprimée en calories, cette énergie active correspondra à la chaleur massique sensible,  $x\theta$ ; on conçoit fort bien qu'une telle sorte d'agitation thermique doive se propager plus ou moins rapidement, par voie d'ébranlement vibratoire *impulsif*,

gnétiques (Bulletin de la Société internationale des Électriciens, 3° série, t. 6, 1916, p. 379 et suiv.); P. Janet, Analogies mécaniques, acoustiques et optiques, en Électricité et en Électrotechnique (La Technique moderne, t. 15, 1923, p. 730 et précéd.).

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 176, 177 et 178, 1923-1924, passim.

jusqu'à équilibre entre les actions réciproques de toutes les molécules en présence.

Il est également admis que les molécules possèdent une énergie cinétique de rotation et une énergie potentielle de déformation élastique, dont l'ensemble correspond à la chaleur massique interne. Celle-ci, dont le rôle thermochimique est de tout premier ordre, ne peut se propager que sous forme d'un certain entraînement inductif dont les phénomènes de cristallisation, de modification allotropique, d'action catalytique et d'affinité chimique offrent des manifestations remarquables. Nous considérerons cette chaleur massique interne comme une énergie réactive; nous porterons donc sa valeur  $\chi$ , évaluée en calories, sur l'axe imaginaire OY.

La chaleur massique totale, q aura pour expression  $q = \sqrt{(\chi \theta^2) + \chi^2}$ ; elle sera représentée par l'hypoténuse XY. Si l'on désigne par  $\varphi$  l'angle OXY, on a  $\chi \theta = q \cos \varphi$  et  $\chi = q \sin \varphi$ . Et la chaleur spécifique, n'étant autre chose que la dérivée q' de la chaleur totale q, prise par rapport à la température absolue  $\theta$ , aura pour expression :

$$q' = \frac{z^2 \theta}{q} = z \cos \varphi,$$

avec z théoriquement constant (sauf correction dans les cas où le travai extérieur supplémentaire de dilatation ne serait pas négligeable).

Lorsque q' croît en même temps que  $\theta$ , ce qui a presque toujours lieu, l'angle  $\varphi$  va en décroissant. Le contraire doit se produire dans la phase liquide du mercure, où q' décroît à mesure que  $\theta$  s'élève.

Dans le cas particulièrement important de l'eau liquide, q' reste sensil blement constant; on doit donc avoir, à peu de chose près,  $\varphi$  constant, et  $q = c\theta$ . Or c a été choisi comme unité de quantité de chaleur; l'eau liquide contiendrait donc un nombre total de calories pratiquement égal au nombre de degrés centésimaux qui mesure sa température absolue.

ÉLECTRICITÉ. — Sur l'emploi des lampes à plusieurs électrodes en électrométrie Note de M. P. Lejay, présentée par M. G. Ferrié.

J'ai décrit dans une Note précédente (1) un appareil de mesure et d'enregistrement discontinu du gradient électrique de l'atmosphère, basé sur l'emploi des lampes triodes. En vue de le simplifier j'ai cherché s'il ne serait pas possible de faire agir directement sur les électrodes de la lampe les

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 178, 1924, p. 1480.

capsules de radium prises ordinairement comme collecteurs, sans que le potentiel de ceux-ci en soit modifié. J'ai fait dans ce but trois séries de recherches :

1° En employant des lampes soigneusement vidées et en abaissant la tension de plaque, on constate que les courants de grille (pour des potentiels négatifs de celle-ci) vont en diminuant. Les courants des petites lampes d'émission des Établissements G. M. R., par exemple, ne dépassent pas 3.10<sup>-10</sup> ampère, pour des potentiels de plaque de 4 volts.

Mais le courant de plaque, faible d'ailleurs, s'établit brusquement pour une valeur de potentiel de grille comprise entre — 2 et — 3 volts, phénomène qui peut avoir des applications, mais qui rend le procédé impropre à des mesures continues.

2º L'examen des caractéristiques d'une lampe à deux grilles, dont la plaque et la grille intérieure sont à des potentiels positifs de quelques volts, montre que lorsqu'on abaisse le potentiel de la grille extérieure audessous du potentiel du filament, le courant de grille intérieure augmente d'abord; il reste constant dans un certain intervalle, enfin il diminue et s'annule. Ces phénomènes s'expliquent facilement : les électrons, qui pour des valeurs positives du potentiel de grille extérieure se dirigeaient vers la plaque, sont d'abord repoussés en plus grand nombre vers la grille intérieure; puis, pour des valeurs fortement négatives du potentiel de grille extérieure, ils sont repoussés vers le filament. A ce moment il ne passe plus d'électrons négatifs dans l'intervalle grille intérieure-plaque. On pouvait alors espérer qu'il ne s'y trouverait plus d'ions positifs et que le courant de grille extérieure serait nul. (Cependant les variations de potentiel de celle-ci entraînent encore des variations du courant de grille intérieure atteignant facilement 1 milliampère.)

J'ai vérifié ce fait par des mesures électrostatiques. Le courant de grille extérieure déchargeait un condensateur de capacité 6.10<sup>-10</sup> farad dont les courants de fuite, déterminés à chaque mesure, étaient très faibles (de l'ordre de 10<sup>-13</sup> ampère). L'expérience a montré que le courant de grille restait de l'ordre de 10<sup>-13</sup> ampère pendant plusieurs minutes après l'allumage de la lampe. Il augmentait ensuite jusqu'à 3.10<sup>-12</sup> ampère. J'ai vérifié, sur un électromètre sensible au dixième de volt, qu'il ne modifiait en rien le potentiel des collecteurs d'électricité atmosphérique.

3º Il semblerait que dans les expériences précédentes, la plaque de la lampe à deux grilles soit inutile et qu'un montage approprié pourrait faire donner aux triodes des résultats semblables.

De fait en maintenant la grille à un potentiel positif de quelques volts, on

constate que la baisse du potentiel de plaque provoque d'abord une légère augmentation du courant de grille (qui peut atteindre 1 milliampère), puis une diminution lente. Celle-ci peut s'étendre sur plusieurs centaines de volts de la tension plaque, pour des valeurs élevées du potentiel de grille (12 volts). Dans cette région peu d'électrons doivent sortir de l'espace filament-grille et les ions positifs qui y sont formés retournent au filament. Quelques-uns pourtant atteignent la plaque donnant naissance à des courants qui, mesurés par la méthode décrite ci-dessus, atteignent rapidement après l'allumage de la lampe, de 1 à 5.10<sup>-11</sup> ampère.

Ce montage, comme le précédent, permet pourtant de faire des mesures électrométriques dans un grand nombre d'applications, où des courants aussi faibles n'entraînent aucune perturbation du potentiel.

CHIMIE PHYSIQUE. — Étude de la décomposition du protoxyde de fer. Anomalies de dilatation corrélatives de son instabilité. Note de MM. Georges Chaudron et Hubert Forestier, présentée par M. H. Le Chatelier.

L'un de nous a déjà montré (\*) que le protoxyde de fer est instable audessous de 570° et qu'il se décompose suivant la réaction

$$4 \text{ FeO} \cong \text{Fe}^3 \text{O}^4 + \text{Fe}.$$

Ces trois phases solides coexistent en équilibre à 570°. L'étude de la vitesse des deux réactions inverses fait l'objet de la présente Note.

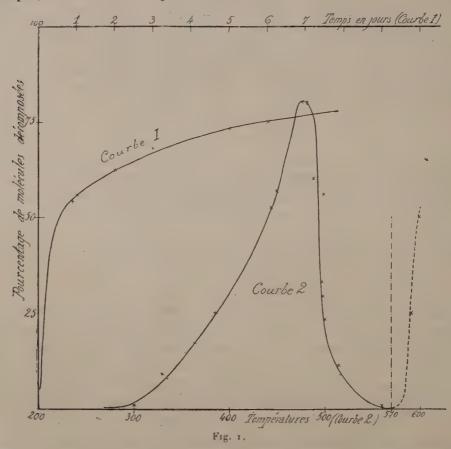
Marche des expériences. — Le protoxyde de fer est préparé entre 800° et 900° et refroidi rapidement pour éviter toute décomposition. Il est placé dans des ampoules en verre pyrex que l'on vide d'air jusqu'au ½0 de millimètre. Elles sont scellées et chaussées dans un sour électrique pendant 24 heures à température constante, réglée à 5° près au moyen de lampes à filament de fer, puis refroidies rapidement. La soudure chaude d'un couple thermo-électrique est placée au contact de l'ampoule. C'est du réglage plus ou moins parfait de la température que dépend la principale cause d'erreur de ces expériences.

Le dosage du fer libre en présence d'oxyde de fer se fait en traitant une quantité pesée du protoxyde transformé par une solution étendue de sulfate de cuivre dans un flacon jaugé et fermé à l'émeri; après 12 heures de

<sup>(1)</sup> GEORGES CHAUDRON, Comptes rendus, t. 172, 1921, p. 152.

C. R., 1924 1° Semestre (T. 178, N° 26)

contact, on fait un prélèvement sur le liquide clair et l'on dose le sulfate ferreux par le permanganate. Au virage, la liqueur bleu vert très clair passe au bleu violet; ce virage a lieu pour o<sup>cm²</sup>, 1 d'une solution de permanganate correspondant à 1<sup>mg</sup> de fer par centimètre cube, ce qui donne une précision suffisante quand on part de 1<sup>g</sup> de produit transformé à 10 pour 100 par exemple, contenant donc 19<sup>mg</sup>, 2 de fer libre.



Influence de la température sur la ritesse de transformation. — La courbe II (fig. 1) indique le pourcentage de protoxyde transformé après 24 heures, à différentes températures. On trouve une quantité de fer libre dosable à partir de 300°; la courbe passe par un maximum à 480° (en 24 heures on observe 80 pour 100 de produit décomposé); ensuite la vitesse décroît pour s'annuler à 570°; nous avons indiqué sur le diagramme les pourcentages de FeO reformé, au-dessus de cette température, en partant d'un échantillon contenant 20 pour 100 de FeO. La réaction est très rapide: nous avons

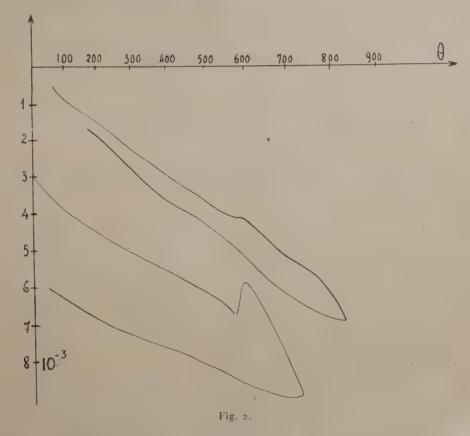
observé en 24 heures la formation de 24 pour 100 de FeO à 592° et de 51 pour 100 à 600°.

Transformation à température constante. — Nous avons fait une série d'expériences à 445°, avec des temps variables de chauffage. Les résultats sont résumés par la courbe I (fig. 1). La vitesse de réaction peut être représentée par l'expression

$$\frac{dx}{dt} = k(100 - x)^n.$$

En prenant l'exposant n=4 on jobtient une valeur de k constante à moins de 10 pour 100.

Courbes dilatométriques du protoxyde de fer. - Nous avons employé le



dilatomètre différentiel enregistreur de M. Chèvenard. Le protoxyde humide était aggloméré à la presse et les bâtonnets ainsi formés étaient séchés à 100°. Les courbes obtenues sont sensiblement réversibles avec un

échantillon recuit vers 900° pendant 24 heures et en opérant au-dessous de la température de recuit.

La réaction de décomposition, relativement lente, se manifeste sur les courbes par une anomalie négative qui s'étale de 400° à 500°, si les vitesses d'échauffement ou de refroidissement sont suffisamment petites. Sur la courbe I (fig. 2), l'échauffement se faisant en une demi-heure, on observe seulement l'anomalie au retour qui s'effectue en deux heures.

La réaction inverse, qui est rapide, est indiquée par une anomalie positive très nette à  $570^{\circ}$  [courbe I (fig. 2)] correspondant à la recombinaison de la petite quantité de fer et d'oxyde magnétique mis en liberté pendant l'échauffement jusqu'à cette température.

La courbe II (fig. 2) est obtenue avec un bâtonnet recuit 24 heures à 440°, donc transformé dans la proportion de 50 pour 100. Sur des courbes analogues, on a pu constater que l'amplitude de l'anomalie à 570° est sensiblement proportionnelle à la quantité transformée.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur la spectroscopie des explosions. Note de M. P. LAFFITTE, présentée par M. H. Le Chatelier.

Au cours de recherches sur l'onde explosive nous avons été conduits à photographier le spectre lumineux de la détonation d'explosifs gazeux et solides.

Étant donnée la nature des expériences on ne peut songer à utiliser des appareils délicats. Le dispositif employé consiste uniquement en : 1° un prisme de flint; 2° un appareil photographique muni d'un objectif de 33° de distance focale. L'expérience a lieu dans l'obscurité et l'explosif est mis dans un tube de verre vertical de 15<sup>mm</sup> de diamètre et situé à 5<sup>m</sup> environ de l'appareil photographique, une feuille de papier noir collée sur le tube laisse une fente de 4<sup>mm</sup> de largeur environ parallèle aux génératrices du tube. Dans ces conditions l'image de cette fente, forsque le tube de verre est illuminé par l'explosion, est une ligne suffisamment fine pour la précision des mesures que comportent de telles expériences.

Le prisme est étalonné en longueur d'onde à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure dont la lumière est réfléchie par un tube de verre de 4mm de diamètre, rempli de mercure et placé à l'endroit qu'occupera ensuite le tube dans lequel a lieu l'explosion. On peut aussi avoir de cette manière le spectre du mercure sur la plaque même où l'on enregistre ensuite le spectre de l'explosion.

Le mélange gazeux employé est celui du sulfure de carbone et d'oxygène, dans la proportion CS<sup>2</sup>+ 3 O<sup>2</sup>. On a photographié d'abord le spectre de la

période de combustion, puis celui de l'onde explosive qui la suit. Le spectre de la période de combustion est un spectre continu dans lequel on peut voir un certain nombre de raies qui ont été identifiées avec les raies suivantes :

Longueurs d'onde	:		Éléments
en unités angströms.			${\tt correspondants.}$
5890 à 5896		• • • • • • • • • • • •	Na
558o à 56oo		* * * * * * * * * * * * * * * * *	Ga
(4425 à 4455)			Ca
(4280 à 4320)			
4227			

Les deux premières et la dernière de ces raies sont les plus intenses; les raies 5580-5600 et 4227 se retrouvent sur toutes les photographies; les deux raies entre parenthèses ont une très faible intensité et ne se retrouvent pas toujours. En déposant un peu de chlorure de strontium sur les parois intérieures du tube dans lequel on fait l'explosion, on obtient d'une manière très nette la raie 4607 correspondant au strontium; donc les raies obtenues dans les expériences précédentes proviennent des éléments contenus dans le verre, au contact duquel a lieu la combustion. D'ailleurs, si l'on enduit de collodion les parois de ce tube, on obtient un spectre continu sans aucune raie. Le phénomène est le même pour le spectre de l'onde explosive, mais dans ce cas, seules les raies 5580-5600 et 4227 du calcium et la raie 5890 du sodium sont visibles quoique bien moins intenses. D'ailleurs, lorsqu'on se rapproche de l'onde explosive, c'est-à-dire lorsque la durée de la combustion diminue et que sa vitesse augmente, les raies sont de moins en moins visibles et avec un explosif solide, la dynamite, le spectre de la région correspondant à l'onde explosive est un spectre continu sans aucune raie.

Si l'on photographie le spectre de la région correspondant à l'onde de choc ('), c'est-à-dire dans l'air, on y observe les raies des éléments contenus dans les parois du tube. Une expérience faite dans ces conditions a permis d'identifier les raies avec celles dont les longueurs d'onde sont les suivantes:

			558o	à	5600
2. /			4425	à	4455
1 1			4280	à	43,20
			4	22	7 .
			3	96	9
`			3	93	4 .

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 178, 1924, p. 1277.

Toutes ces raies correspondent au calcium. Si l'on met dans le tube un fil de cuivre, on observe — toujours dans la région correspondante à l'onde de choc — la raie 4651 de cet élément. Avec un fil de magnésium, on observe les raies 4480 et 4352 qui correspondent au magnésium.

De ces expériences on peut conclure que dans le cas d'un explosif gazeux le spectre de l'onde explosive est — comme le spectre de la période de combustion — un spectre continu et que les raies qu'on observe proviennent des éléments contenus dans les parois du tube dans lequel a lieu la détonation; ces raies sont cependant moins nombreuses et plus faibles pour l'onde explosive que pour la période de combustion. Pour un explosif solide le spectre est un spectre continu sans aucune raie; mais des raies correspondant aux éléments des parois sont très visibles dans le spectre de l'onde de choc. Quelques-unes de ces raies n'avaient été obtenues que dans des spectres d'arc ou d'étincelle.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur la fixation de l'oxyde de carbone par le sulfate cuivreux en présence de l'acide sulfurique. Application à la production d'hydrogène à partir du gaz à l'eau. Note de M. A. Damiens, présentée par M. H. Le Chatelier.

Nous avons montré dans une Note antérieure (1) que l'oxyde de carbone est absorbé par le sulfate cuivreux en présence d'acide sulfurique concentré. Nous avons poursuivi cette étude en déterminant l'influence des divers facteurs de l'expérience sur l'allure de la réaction.

Nous avons tout d'abord mesuré les tensions du réactif ayant absorbé des proportions variables de gaz, de façon à connaître jusqu'à quelle limite la fixation peut être réalisée, et à déterminer les conditions les plus favorables à la régénération.

Tensions de dissociation. — Le réactif, de composition connue, et ayant absorbé une proportion mesurée d'oxyde de carbone, a été disposé dans un tube à robinet de forme appropriée, relié à un manomètre et à une trompe à mercure. L'appareil était soigneusement séché et le vide était fait préalablement. Le manomètre permettait d'observer la tension aux différentes températures. Le tube était chauffé extérieurement à l'aide d'un bain de glycérine.

<sup>(1)</sup> A. Damiens, Comptes rendus, t. 178, 1924, p. 849.

Avec l'acide concentré et même relativement dilué, — nos mesures ont été jusqu'à 16 pour 100 d'eau —, le réactif (de 5 à 15 pour 100 Cu<sup>2</sup>O) ayant absorbé une proportion d'oxyde de carbone ne dépassant pas 1<sup>mol</sup> pour 1<sup>mol</sup> de sulfate cuivreux en jeu, n'a pas de tension mesurable par les moyens que nous avons employés jusqu'ici. Le manomètre reste invariable, et la trompe à mercure n'extrait aucun gaz, même après plusieurs jours à la température ordinaire (¹). l'ar échaussement, un dégagement ne se manifeste que vers 80°, et, dans ces conditions, l'oxyde de carbone extrait est accompagné de gaz sulfureux provenant d'une réaction secondaire:

(1) 
$$SO^4Cu^2 + 2SO^4H^2 = 2SO^4Cu + SO^2 + 2H^2O$$
.

Lorsque le réactif est utilisé dans l'analyse des gaz, on n'a donc pas de tension si l'on reste dans les limites ci-dessus, et un seul traitement par le réactif est suffisant.

Si la proportion d'oxyde de carbone fixé atteint 2<sup>mol</sup> pour 1<sup>mol</sup> de SO<sup>4</sup>Cu<sup>2</sup>, ce qui correspond à la limite d'absorption, le réactif présente une tension notable, voisine de 270<sup>mm</sup>. Celle-ci s'abaisse avec la teneur en oxyde de carbone, et elle n'est plus que d'environ 30<sup>mm</sup> pour 1<sup>mol</sup>, 75 d'oxyde de carbone.

Dans les acides plus dilués que ceux dont il vient d'être question, une tension de dissociation apparaît; par exemple, le réactif à 15 pour 100 Cu<sup>2</sup>O et à 36 pour 100 d'eau, ayant fixé o<sup>mol</sup>, 33 d'oxyde de carbone, possède déjà une tension d'environ 70<sup>min</sup>. Celle-ci croît avec la température, il ne se dégage pas dans ces conditions de gaz sulfureux, même au-dessus de 100°. Par contre, le chauffage prolongé d'un tel réactif provoque la décomposition partielle du sulfate cuivreux:

$$SO^4Cu^2 = Cu + SO^4Cu.$$

A température constante, les tensions sont d'autant plus élevées que le réactif est plus dilué, et la réaction (2) est plus accentuée.

Vitesses d'absorption. — Étant donné l'absence pratique de tension dans la première phase de l'absorption, on peut accroître la vitesse de fixation par un échauffement modéré. Une différence de 50° permet de quintupler environ cette vitesse. D'autre part, l'agitation du réactif

<sup>(1)</sup> Nous nous proposons de pousser plus loin la sensibilité de nos mesures, supérieure au dixième de millimètre, donc déjà très grande.

pendant l'absorption est un facteur très favorable, ainsi que la pression du gaz oxyde de carbone.

La dilution du réactif n'a qu'une influence relativement faible. Pour un acide à 80 pour 100 d'eau au lieu de 90 pour 100, la vitesse moyenne n'est abaissée que de 40 pour 100. La proportion de sulfate cuivreux n'a qu'un effet peu sensible, entre de larges limites (3 à 30 pour 100).

Dans l'oxyde de carbone pur, et à température constante (20°), la vitesse croît jusqu'à la fixation d'environ 1<sup>mol</sup>, 6 de CO pour 1<sup>mol</sup> de SO Cu<sup>2</sup>, et décroît ensuite lentement. Ce maximum de la courbe de vitesse varie d'ailleurs avec la température de l'expérience.

Ces différentes observations nous ont conduit à penser que le réactif proposé pourrait être utilisé pour éliminer l'oxyde de carbone des gaz industriels qui le renferment, particulièrement pour la préparation de l'hydrogène à partir du gaz à l'eau, et aussi pour celle de l'oxyde de carbone à partir du même gaz à l'eau, par suite des possibilités de régénération. Nous avons fait sur ce sujet quelques essais, dont nous exposerons le suivant qui paraît démonstratif:

Nous avons disposé une série de trois tubes de Mohr à quatre barbotages, entre lesquels se trouvaient de petites ampoules à robinet. Nous envoyions un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone secs, à une vitesse connue, les tubes étaient pesés et les gaz analysés aux dissérentes phases de l'expérience. Le réactif était préparé avec 15 pour 100 d'oxyde cuivreux dans l'acide sulfurique à 96 pour 100 de SO'H², et les appareils en rensermaient respectivement 35<sup>g</sup>,6, 34<sup>g</sup>,5 et 38<sup>g</sup>,5. Les deux premiers laveurs étaient portés à la température de 60°, le troisième était à la température ordinaire. Le gaz employé rensermait 27 pour 100 de CO, 73 pour 100 de H. La vitesse moyenne de passage était de 2200° à l'heure environ.

Le gaz sortant ne renfermait plus d'oxyde de carbone décelable à la baryte après combustion (essais sur 3<sup>cm²</sup>,3;3<sup>cm²</sup>,67;3<sup>cm²</sup>,02), jusqu'à ce que le premier laveur ait fixé 1<sup>mol</sup> de CO pour 1<sup>mol</sup> de SO Cu² contenu. La purification est donc très poussée et relativement facile, en raison de la vitesse de réaction élevée.

L'oxyde de carbone est régénéré en diluant le réactif et le chauffant dans le vide. Le sulfate cuivreux peut rentrer en jeu, même s'il est décomposé partiellement en SO<sup>4</sup>Cu + Cu; ce mélange dans l'acide sulfurique concentré absorbe également l'oxyde de carbone.

Il semble donc que cette méthode pourrait être envisagée pour la préparation d'hydrogène et d'oxyde de carbone à partir de gaz tels que le gaz à l'eau. On soumettrait ceux-ci à l'action de réactifs dilués, de plus en plus concentrés, qui abaisseraient progressivement la tension de l'oxyde de carbone dans le gaz, les derniers centièmes étant enlevés en présence d'acide concentré. Tous les réactifs dilués chaussés dans vide seraient régénérés et pourraient rentrer en jeu.

Ce procédé paraît en outre applicable à l'extraction de l'azote des fumées, en permettant d'en séparer l'oxyde de carbone, après élimination s'il y alieu, et par les moyens connus, de l'oxygène (par passage sur une colonne de charbon chauffé), du gaz carbonique et de la vapeur d'eau. Il pourrait ainsi contribuer à la fois à la production d'hydrogène et à celle d'azote, matières premières de la synthèse de l'ammoniac.

Ces recherches sont poursuivies.

CHIMIE PHYSIQUE. — Étude de la fluorescence des alcaloïdes du groupe de l'isoquinoléine et de la tétrahydroisoquinoléine: papavérine, narcotine, hydrastine et leurs produits de dédoublement. Note (1) de MM. Edmond Bayle et René Fabre, présentée par M. Jean Perrin.

On sait que la papavérine, alcaloïde retiré de l'opium, se dédouble par oxydation ménagée en acide vératrique et diméthoxyisoquinoléine.

On rencontre dans la même drogue un alcaloïde dérivant de la tétrahy-droisoquinoléine, la narcotine, très voisin d'un autre alcaloïde, l'hydrastine, retiré de l'Hydrastis Canadensis.

Ces deux composés ne diffèrent que par la présençe d'un groupe (—O—CH³) dans le noyau isoquinoléine hydrogéné de la narcotine. Par oxydation ménagée, ils donnent, d'une part, un même acide aldéhyde, l'acide opianique, et, d'autre part, deux produits de constitution chimique bien connue qui sont respectivement la cotarnine et l'hydrastinine.

Enfin, à côté de la narcotine et de la papavérine, il existe, dans l'opium, un alcaloïde de constitution chimique très voisine, la narcéine, qui possède sa fonction azotée en chaîne latérale.

La constitution chimique de ces alcaloïdes étant bien déterminée, il nous a paru intéressant d'étudier leur fluorescence sous l'action des radiations ultraviolettes dans les conditions précédemment décrites (2).

<sup>(1)</sup> Séance du 16 juin 1924.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 178, 1924, p. 632.

Nous avons ainsi constaté que ces corps se comportaient de façon fort différente.

Alors que l'hydrastine présente une fluorescence très intense d'un vert très clair, la narcotine demeure presque obscure et prend à peine une teinte violacée. La papa-vérine est légèrement fluorescente en bleu très lavé, cependant que la narcéine prend un éclat bleu violacé.

La cotarnine et l'hydrastinine sont très peu fluorescentes, tandis que l'acide opianique l'est notablement en bleu; son sel de potassium l'est beaucoup moins que lui.

L'acide vératrique est beaucoup moins fluorescent que l'acide opianique, et nous notons en passant que le vératrol, irradié dans un tube de quartz, est également fluorescent en bleu.

Si l'on examine les sels, on constate que le chlorhydrate de cotarnine est très fluorescent (jaune), alors que la cotarnine ne l'est pas du tout; le chlorhydrate d'hydrastinine, 'également fluorescent (bleu), l'est, contrairement au précédent, moins que sa base.

Ensin, le chlorhydrate d'hydrastinine est, à ce point de vue, analogue à l'alcaloïde. Les sulfates en solution aqueuse se distinguent nettement les uns des autres : la solution de sulfate de cotarnine est obscure. Au contraire, la solution de sulfate d'hydrastinine présente une fluorescence bleu verdâtre intense. Dans les conditions de nos expériences, le maximum d'intensité correspond à une dilution de 1:10<sup>4</sup>, la limite extrême de perceptibilité étant de l'ordre de 1:10<sup>11</sup>.

Le sulfate d'hydrastine s'hydrolyse lentement en solution. Au bout d'une heure à froid, immédiatement à l'ébullition ou sous l'action de H<sup>2</sup>O<sup>2</sup>, une telle solution, tout d'abord obscure, atteint la fluorescence du sulfate d'hydrastinine.

Fluorescence excitée par la raie 3650 du mercure.

	du mercure.			
	Couleur apparente.	Intensité (1).		
Papavérine	bleu lavé de blanc	. 6		
Hydrastine	blanc légèrement verdâtre	<b>5</b> 5		
Narcotine		non mesurable		
Narcéine	bleu violacé	7.		
Acide vératrique		5		
Acide opianique	bleu lavé	. , 10		
Opianate de potasse		. 5		
Hydrastinine		non mesurable		
Cotarnine	sensiblement nulle	non mesurable		
Chlorhydrate d'hydrastine	bleu _	. 36		
•	sensiblement nulle			
» de cotarnine	jaune	35		

<sup>(1)</sup> Ces déterminations ont été effectuées par comparaison avec le salicylate de soude dont l'intensité est représentée par 20.

Nous avons appliqué à l'étude de ces diverses fluorescences la méthode récemment proposée par l'un de nous ('). Nous donnons ci-contre les résultats des mesures effectuées sur les corps dont le spectre était assez intense pour être étudié. Les courbes obtenues seront publiées dans un autre recueil, mais nous indiquons déjà qu'à l'aide de ces courbes, il nous a été possible de suivre la purification des corps et de distinguer entre cinq cristallisations successives dont les premières donnaient déjà le point de fusion du corps pur:

CHIMIE PHYSIQUE. — Étude électrométrique de l'acidité des mélanges d'acide malique et d'acide molybdique. Note (2) de MM. E. Darmois et A. Honnelaitre, présentée par M. A. Cotton.

Dans des publications antérieures (3), l'un de nous a indiqué les résultats fournis par l'étude polarimétrique de la neutralisation des mélanges  $(MoO^3)^n$ ,  $C^4H^6O^5$  et montré qu'on pouvait ainsi prévoir deux séries de composés correspondant à n=2 et n=0,5. Il nous a paru intéressant d'essayer de retrouver ces résultats par une autre méthode. Nous avons étudié la neutralisation des mêmes mélanges en mesurant électrométriquement la concentration des solutions en ions H.

Il nous a été impossible de nous servir de l'électrode à hydrogène avec des solutions contenant de l'acide molybdique; une réduction rapide se produit, mise en évidence par la coloration bleue intense de la solution, et l'on ne peut arriver à une valeur constante du potentiel. Par contre, l'électrode à quinhydrone nous a donné des valeurs reproductibles et constantes, du moins tant qu'on n'est pas trop près de la neutralité. Les mesures sont faites par la méthode aujourd'hui classique (électrode au calomel 3,5 n; pile Weston); la température était 18°; nous n'avons pas fait la correction de Bjerrum. Les valeurs de P<sub>H</sub> données plus loin sont calculées, à partir de la force électromotrice de l'association calomel-solution, par la formule de Biilmann

$$P_{\rm H} = \frac{0.451 - V}{0.0577}$$
.

Dans un travail récent, Rimbach et Ley ont mesuré les P<sub>II</sub> de quelques mélanges des deux acides (4). Nous avons d'abord déterminé la variation

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 178, 1924, p. 1895.

<sup>(2)</sup> Séance du 16 juin 1924.

<sup>(3)</sup> Voir, par exemple, Journ. de Phys., t. 4, 1923, p. 49.

<sup>(\*)</sup> Zeits. f. Phys. Chem., t. 100, 1922, p. 393. Les quelques nombres de ces auteurs ne peuvent servir; ils sont tombés sur la difficulté due à la réduction de MoO3 et n'en ont pas tenu compte.

de P<sub>H</sub> dans des mélanges contenant, dans 10<sup>cm³</sup>,  $x^{cm³}$  d'une solution de MoO¹H² et IO —  $x^{cm³}$  d'une solution de C⁴H<sup>6</sup>O⁵, les deux solutions étant 0<sup>mol</sup>, 2. Nous donnons ci-dessous les valeurs de P<sub>H</sub> en fonction de x.

$$x$$
.... 0,0. 0,5. 1. 2. 3. 4. 5. 6. 6,5. 7. 8. 9. 10.  $P_{II}$ .... 2,05 1,66 1,46 1,28 1,22 1,20 1,18 1,175 1,18 1,205 1,27 1,36 1,48

On voit que la courbe des  $P_H$  présente un minimum très aplati pour x compris entre 5 et 7, on retrouve ainsi l'acidité maxima de la combinaison n = 2(x = 6,66).

Nous avons étudié ensuite la neutralisation des deux acides, puis de divers mélanges, par la soude et l'ammoniaque. Les résultats obtenus avec ces deux bases sont très voisins; nous donnerons seulement ici quelques-uns des nombres obtenus.

 $MoO^4H^2$ . — Solution 0,195 n. (0<sup>mol</sup>,0975 au litre). Les valeurs de  $P_H$  sont exprimées en fonction de la fraction f de l'acidité totale neutralisée par  $NH^3$ :

```
f... 0,0 0,052 0,107 0,214 0,267 0,321 0,428 0,535 0,695 0,855 0,962 1,014 P_{H}... 1,71 1,83 2,03 2,52 3,56 4,30 5,10 5,46 5,75 6,01 6,162 7,30
```

La variation de  $P_n$  est d'abord lente jusqu'à f=0,225 (sensiblement un quart). A partir de ce point, la variation est très rapide; vers f=0,50, on aborde une sorte de palier peu incliné au bout duquel on retrouve la variation rapide de  $P_n$  qui accompagne la neutralisation. Le molybdate neutre est donc le seul sel nettement indiqué; toutefois la montée très brusque de la courbe vers f=0,25 semble correspondre à un sel de formule  $(Mo O^4)^2H^3Am$ . Ce résultat est à rapprocher de ceux déjà signalés ailleurs (†), qui montrent que l'acide molybdique se comporte dans plusieurs cas comme possédant une acidité forte neutralisable au quart de l'acidité totale.

C4H6O5. - Solution 0,289 n. (NH3):

Nous avons contrôlé ici les mesures avec l'électrode à hydrogène. La neutralisation ressemble à celle d'un acide faible; le sel acide n'est pas indiqué. Les valeurs ci-dessus concordent assez bien avec celles obtenues

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 65, et Comptes rendus, t. 176, 1923, p. 1140.

par Larsson, qui a tracé très soigneusement la courbe de neutralisation à partir de f = 0.5 (†).

Mélanges. — Nous avons étudié les mélanges n = 0.4; 0.5; 1.0; 2.0 et 3,0. Pour obtenir des résultats qu'on puisse porter sur un même diagramme, nous avons maintenu constante, pour tous ces mélanges, la concentration totale en H acides; les solutions étaient ainsi 0.195 n. par rapport à l'ensemble des deux acides. Nous donnons seulement ci-dessous les valeurs pour n = 2 et n = 0.5. f est, comme plus haut, la fraction de l'acidité totale neutralisée (NH<sup>3</sup>).

## n = 0.5.

f. 0,0. 0,063. 0,127. 0,190. 0,253. 0,317. 0,380. 0,443. 0,507. 0,633. 0,760. 0,887.  $P_{II}$ . 1,44 1,56 1,69 1,90 2,24 2,93 3,70 4,15 4,42 5,25 6,11 6,74

## n = 2.

Si l'on porte sur le même graphique les courbes pour toutes les valeurs de n en y comprenant n=0 (acide malique) et  $n=\infty$  (acide molybdique), on voit que toutes ces courbes se déforment quand on passe d'un acide à l'autre. Dans la région correspondant à  $f<\frac{1}{3}$ , les courbes descendent d'abord; on passe d'un acide faible (n=0) à un acide fort (n=2); puis les courbes remontent jusqu'à  $n=\infty$ . Dans la région  $f>\frac{1}{3}$ , l'ascension est continue de n=0 à  $n=\infty$ . Dans tous les cas le  $P_H$  de neutralité n'est atteint que pour la saturation totale des deux acides présents dans le mélange.

Toutes ces courbes présentent une inflexion plus ou moins nette; pour la courbe n=2, elle a lieu pour  $f=\frac{1}{3}$ , ce qui correspond à la formation du dimolybdomalate d'ammonium. Ce sel et ses analogues sont ainsi nettement acides; ils sont à peu près neutres au méthylorange.

Il est instructif de rapprocher ces courbes de celles du pouvoir rotatoire. Alors que la variation du  $P_H$  est faible quand on passe de n=0.5 à n=2, celle du pouvoir rotatoire est énorme (+200 à -60 pour le jaune). En résumé les résultats ci-dessus sont d'accord avec ceux fournis par les mesures polarimétriques, mais celles-ci présentent une sensibilité incomparablement plus grande que les mesures de concentration en ions H.

<sup>(1)</sup> Zeits. f. anorg. allg. Chem., t. 125, 1922, p. 281.

GÉOPHYSIQUE. — Sur une cause possible de l'anomalie de gravité de Koursk (Russie centrale). Note (1) de M. P. Lasabeff, présentée par M. Jean Perrin.

Dans mes Notes précédentes (2), j'ai décrit l'anomalie de magnétisme terrestre et de gravité dans le gouvernement de Koursk et j'ai indiqué les résultats des forages profonds qui ont découvert le gisement ferrifère. Dans la présente Note je donne les calculs simples qui montrent que le gisement découvert dans le gouvernement de Koursk est suffisant pour provoquer l'anomalie de gravité observée.

Nous savons que les gisements de magnétite se présentent en formations séparées qui ont la densité 4,5-5 environ. Pour pouvoir calculer l'effet gravimétrique du gisement, nous admettons que les masses séparées du gisement ont la forme de sphères égales, dont les centres sont situés sur la ligne droite parallèle à l'horizon. Nous admettons ensuite que les sphères se touchent. Soient  $D_0$  la densité du sol, la densité de la substance des sphères  $D_1$ . L'anomalie de gravité dépend de la différence  $D_1 - D_0 = D$ .

Si nous avons 2n + 1 sphères et que nous observons la gravité au point situé sur la verticale passant par le centre de la sphère centrale  $(n + 1)^{\text{ième}}$  sphère), nous avons pour la composante verticale de l'attraction l'expression

$$g_z = f \frac{4}{3} \pi R^3 D \frac{1}{r^2} \left\{ 1 + \sum_{m=1}^{m=n} \frac{2}{\left[ 1 + \left( \frac{2mR}{2} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}} \right\},$$

où f est la constante de la loi de Newton égale à 6,65.10-8, R le rayon des sphères, r la distance des centres des sphères de l'horizon.

Deux plans horizontaux tangents aux sphères limitent la partie supérieure et inférieure du gisement. La profondeur de la partie supérieure du gisement est donc égale à r-R; la profondeur de la partie inférieure du gisement est r+R et la distance entre les parties supérieure et inférieure du gisement 2R.

Nous savons que dans le gisement ferrisère de Koursk la profondeur de

<sup>(1)</sup> Séance du to juin 1924.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. 177, 1923, p. 1232; t. 178, 1924, p. 510, 627 et 1301.

la partie supérieure est 150<sup>m</sup> environ. La profondeur totale atteinte jusqu'à présent 450<sup>m</sup> environ. Nous pouvons donc admettre que les sphères ont le diamètre de 300<sup>m</sup> et la distance  $r-R=150^{\rm m}$ . Nous prenons 25 sphères (la longueur du gisement est donc égale à 7500<sup>m</sup>, l'influence des parties plus éloignées est petite). Nous admettons que l'observation de la gravité est faite au point situé sur la verticale passant par le centre de la treizième sphère. Nous posons ensuite  $D_1=5$ ;  $D_0=2$ ;  $D_0=2$ ;  $D_0=2$ ;  $D_0=3$ 0 est donc égale à 3. Avec ces hypothèses nous obtiendrons

 $g_z = 0,006$  dynes environ.

g. observée à Koursk est égale à 0,008 dyne environ.

Nous voyons que la valeur de la force normale provoquée par le gisement hypothétique situé dans des conditions semblables à celles observées dans le gisement de Koursk est de même ordre de grandeur que la valeur observée.

Nous pouvons donc conclure que les masses graves situées sous le soussol dans le gisement de Koursk sont suffisantes pour expliquer l'anomalie de gravité.

GÉOLOGIE. — Deux types de nappes alluviales: terrasses monogéniques et terrasses polygéniques. Note (1) de M. E. Chaput, transmise par M. Depéret.

Les terrasses alluviales, plaines d'alluvions anciennes étagées au-dessus des cours d'eau actuels, peuvent être de deux types bien différents:

1° Certaines terrasses se sont formées pendant des périodes de stabilité ou de relèvement du plan d'eau moyen; sur toute la surface d'une de ces plaines, correspondant à un ancien lit majeur, les alluvions sont pratiquement contemporaines; le profil transversal de la plaine est à peu près horizontal, le profil longitudinal indique la pente du cours d'eau (abstraction faite des méandres divagants) à l'époque où la terrasse s'est formée; on peut appeler terrasse monogénique, pour exprimer l'unité d'àge de sa surface, la plaine alluviale ainsi constituée.

2° D'autre part, lorsque le plan d'eau moyen d'un fleuve s'abaisse, pendant une période de creusement, il y a néanmoins dépôt d'alluvions dans

<sup>(1)</sup> Séance du 16 juin 1924.

certaines régions : ainsi sur les lobes convexes des sinuosités (anses larges ou méandres encaissés) et, d'une manière plus générale, sur le versant de la vallée que le cours d'eau tend à abandonner. D'après le mécanisme du déplacement des sinuosités (W. M. Davis, de Martonne), le profil transversal de la plaine alluviale est incliné vers le cours d'eau, et le profil longitudinal, déterminé dans la partie moyenne de la vallée, a une inclinaison vers l'aval plus forte que celle du profil du cours d'eau à l'époque où la plaine se formait. Il importe de remarquer que les alluvions ne sont pas contemporaines en tous les points de la plaine, même si celle-ci a un modelé en apparence uniforme; le fleuve a occupé en effet d'abord les points hauts de la plaine, puis, de proche en proche, au fur et à mesure du creusement et du glissement, latéralement et vers l'aval, des points de plus en plus bas. Il pourrait être utile de distinguer une nappe alluviale ainsi inclinée par un terme différent de celui de terrasse, par exemple celui de glacis, mais on peut aussi bien, pour indiquer que l'alluvionnement n'y est pas partout du même âge, employer l'expression terrasse polygénique.

Dans les vallées où les fleuves quaternaires avaient un cours à peu près rectiligne, à déplacement latéral faible, les terrasses sont fréquemment monogéniques (') (vallées de la Loire à Gien, de l'Allier au sud de Moulins, etc.), mais, dans les vallées à méandres encaissés, comme celle de la Seine, les terrasses polygéniques sont les plus fréquentes. Quand un fleuve, dans une vallée peu sinueuse, décrit de larges courbes dont la translation latérale a été considérable au cours du Quaternaire, les deux types de terrasses coexistent en général : dans l'Orléanais, à côté d'une basse terrasse très étendue, à industrie acheuléenne et moustérienne (terrasse monogénique dominant de 18<sup>m</sup>-20<sup>m</sup> la Loire à l'étiage) on observe des nappes inclinées d'altitude relative plus forte ou plus faible, sans véritable palier (terrasses polygéniques). La vallée de la Garonne, en amont de Toulouse, a des caractères analogues.

Les terrasses monogéniques présentent un intérêt général; elles indiquent des modifications importantes dans l'évolution de la vallée (temps d'arrêt dans le creusement, phases de remblaiement); il est logique de chercher à les relier aux terrasses marines, aux cônes de transition des grandes avan-

<sup>(1)</sup> E. CHAPUT, Recherches sur les terrasses alluviales de la Loire (Thèse, Lyon, 1917, et Annales de Géographie, t. 28, 1919, p. 81-98); Recherches sur les terrasses alluviales de la Seine (Service de la Carte géologique de la France, Bulletin 153, en cours de publication).

cées glaciaires, etc.; au contraire les terrasses polygéniques, quoique jouant un très grand rôle dans le modelé des vallées, ne peuvent être utilisées sans précautions dans une classification du Quaternaire : les essais de reconstitution des profils longitudinaux d'un fleuve à diverses époques, d'après les profils en long des terrasses, n'ont évidemment aucune valeur si l'on utilise des profils de terrasses polygéniques, où les alluvions ne sont pas du même âge aux divers points du profil.

CHIMIE SUCRIÈRE. — Dosage du raffinose dans les sucres. Teneur des mélasses en raffinose. Note de M. ÉMILE SAILLARD, présentée par M. Lindet.

I. Dosage du raffinose dans les sucres. — Au moment où Clerget a élaboré sa méthode d'inversion (1838), on ne connaissait pas encore le raffinose. Celui-ci n'a été isolé qu'en 1876 par Loiseau, bien que cependant Dubrunfaut ait déjà remarqué, en 1850, que les sucres extraits des mélasses par le procédé à la baryte donnaient une polarisation à droite plus marquée qu'une solution de saccharose de même concentration.

Il n'y a pas de formules se rapportant au mélange de saccharose et de raffinose et au mode opératoire Clerget.

Nous avons cherché à établir ces formules en partant d'une solution pure de saccharose et de raffinose.

Le saccharose dont nous nous sommes servis a été purifié par les méthodes habituelles; quant au raffinose, il nous a été fourni par une maison de toute confiance et nous en avons contrôlé la pureté par les déterminations habituelles (humidité, cendres, pouvoir rotatoire).

L'expérience nous a montré que la solution normale française (¹) de saccharose pur, invertie suivant le mode opératoire de Clerget donne, après inversion, ainsi que l'avait établi celui-ci, une déviation à gauche de 34° à la température de 20°.

Nous avons appliqué la méthode en question à une solution pure contenant de 8 à 10<sup>g</sup> de raffinose par 100<sup>cm³</sup>.

Le bain de chauffage a été porté progressivement de 20° à 70° en

<sup>(1)</sup> Le point 100 de l'échelle saccharimétrique correspond à 21°40' de la circonférence, c'est-à-diré à la déviation que donne une lame de quartz de 1<sup>mm</sup> d'épaisseur à faces parallèles, taillée perpendiculairement à l'axe principal du cristal ou à une solution sucrée pure donnant une déviation de 100 sur l'échelle saccharimétrique.

11 minutes avec une source de chaleur préalablement étudiée. Au sortir du bain, le ballon a été refroidi jusqu'à 20° par immersion dans l'eau froide.

Voici les résultats obtenus:

Poids	Polarisation.			
de raffinose pur pour 100cms,	Directe.	Après inversion (mode Clerget).	Après inversion et pour 100 le polarisation directe.	
9,952 9,952 7,961	+60,15 $+60,15$ $+49,15$	+31,02 $+31,03$ $+29,81$	+51,57 +51,58 +51,54	
		Moyenne	+51,56	

Si l'on représente par S la teneur en saccharose, par y la teneur en raffinose, par A la polarisation directe, par B la polarisation après inversion et par C la somme A + B (si B est lévogyre), on a :

$$A = S + y;$$
  
 $B = -0.34S + 0.5156y;$ 

d'où

(1) Saccharose = 
$$S = \frac{C - 0.4844A}{0.8556}$$
;

(2) Raffinose hydraté = 
$$R = \frac{A - S}{1,57}$$
.

Nous avons appliqué le mode d'inversion Clerget à une solution contenant pour 100<sup>cm³</sup>: 16<sup>g</sup>, 265 de saccharose et 1<sup>g</sup>, 99 de raffinose, ou d'autres quantités.

En partant des lectures avant et après inversion et en appliquant les formules ci-dessus (1) et (2), nous avons retrouvé les quantités de saccharose et de raffinose contenues dans le mélange. Donc, la méthode que nous discutons, avec les formules (1) et (2), est exacte pour les solutons pures contenant du saccharose et du raffinose.

II. Teneur des mélasses en raffinose. — On cherche maintenant à extraire le sucre des mélasses. Pour les besoins commerciaux, on dose le sucre des mélasses en appliquant la méthode d'inversion et la formule dont il vient d'être question :

(3) 
$$S = \frac{(A+B) \times 100}{144 \times 1/2 t},$$

où S = saccharose; A = polarisation directe; B = polarisation après inversion; t = température.

D'une façon générale, la polarisation directe A est plus grande que la

ten eur en saccharose S, déduite de la formule précédente (3); mais la différence n'est pas constante.

Nous avons constaté que les mélasses de l'année 1923-1924 donnent lieu à une différence plus grande qu'en année ordinaire.

Nos analyses antérieures, qui portent chaque année sur les mélasses de vingt fabriques prélevées au même moment en usine, montrent que la teneur des mélasses en azote et en raffinose influe sur cette différence. (Il y a d'autres facteurs qui agissent aussi.)

Azote. — Pour les mélasses de 1911-1912, la différence moyenne a été de 0,53, mais elle a été nulle pour certaines mélasses (en année sèche, les mélasses contiennent plus d'azote).

Pour les mélasses de l'année 1923-1924, la différence moyenne a été de 1,44, et pour les mélasses de certaines usines (Somme, Nord, Seine-Inférieure, Seine-et-Marne), la différence est allée en augmentant à mesure qu'avançait la campagne. Elle est passée de 1 ou 1,2 à 2,3, 2,5 et même 2,8 et 3, et cela, sans que la teneur de la matière sèche en azote subisse des variations sensibles.

Voici des résultats d'analyses à l'appui :

Vingt mélasses.		Année 1911-1912 (année sèche).	Année 1923-1924.
Polarisation directe A		47,56	49,65
S = saccharose [formule (3)].			48,21
Différence A — S		0,53,	1,44
Azote pour 100 de matière sècl	he	2,65	2,15

Raffinose. — Pour montrer que le raffinose est une autre cause de cette augmentation, nous avons précipité le sucre des mélasses à l'état de sucrate de baryte et analysé le sucrate après l'avoir lavé avec de l'éau de baryte et décomposé avec CO<sup>2</sup>.

Nous avons employé la méthode Clerget avec les formules (1) et (2). La solution de sucre extrait du sucrate a été amenée par évaporation au bainmarie à une concentration à peu près égale à celle de la mélasse correspondante. Les sucres ainsi extraits renfermaient de plus en plus de raffinose à mesure qu'avançait la campagne, confirmant ainsi les indications déduites de l'analyse des mélasses. Voici quelques résultats d'analyse:

	Méthode Clerget avec formule (3).		Méthode Clerget avec formules (1) et (				
	Mélasse 1.	Mélasse 2.		Sucre 1.	Sucre 2.		
A	49,64	. 52,40	A	49,80	52,70		
S	47,94	49,94	S	47,15	46,87		
A — S	1,70	2,46	R	1,69	2,44		

Il y a donc lieu de penser que le raffinose se forme plus abondamment dans le champ pendant l'arrière-saison ou dans les silos pendant la conservation des betteraves.

PHYSIOLOGIE. — Nouvelles recherches sur la folliculine. Contribution à l'étude du passage des hormones au travers du placenta. Note (') de M. R. Courrier, présentée par M. Widal.

Nous avons montré récemment que l'injection de liquide folliculaire, prélevé sur des ovaires de vache ou de truie, provoquait en 48 heures les modifications du vagin caractéristiques du rut, chez des Cobayes femelles au repos génital complet puisqu'elles étaient castrées depuis 8 mois. Ces transformations vaginales consistent essentiellement en une prolifération très active des cellules de l'épithélium. Celui-ci devient pavimenteux stratifié et se substitue à l'épithélium cylindrique muqueux, caractéristique de l'état de repos. Nous avons vu aussi que l'animal, âgé de quelques jours seulement, réagit déjà à l'injection du liquide. Nous avons provoqué de la même façon les changements vaginaux du rut chez la femelle du Hérisson hibernante. Nous ajoutions que la substance active ou folliculine se trouvait dans le liquide folliculaire de Femme, qu'elle était soluble dans l'alcool et qu'elle résistait à l'ébullition.

Nous faisons remarquer qu'au cours d'un Mémoire paru en novembre 1923, E. Allen avait signalé en quelques lignes qu'il provoquait le rut chez des Souris en leur injectant du liquide folliculaire; mais les animaux n'étaient castrés que depuis quelques jours. Nous avons appris par la suite que, d'après Allen et Doisy, le produit actif était soluble dans les solvants des lipoïdes.

Nous nous sommes demandé si cette hormone ovarienne pouvait traverser le placenta. La précision de la réaction vaginale au liquide folliculaire et la sensibilité à ce même liquide des cobayes très jeunes, nous permettaient d'envisager le problème de la traversée du placenta par les hormones.

Nous avons injecté du liquide folliculaire à une femelle de cobaye gravide près du terme. L'expérience commence le 11 février; on donne

<sup>(1)</sup> Séance du 16 juin 1924.

chaque jour 1<sup>ems</sup> de liquide folliculaire de truie. Le 15 février, deux petits naissent; ils sont normalement constitués. Un de ces petits est une femelle; on la sacrifie quelques heures après la naissance et l'examen histologique du vagin permet de constater qu'il a nettement réagi; les cellules de son épithélium se sont activement multipliées. La dissernce est frappante quand on compare ce vagin à celui d'un animal témoin pris dans les mêmes conditions.

Nous pouvons conclure que la folliculine injectée à la mère a incité les cellules vaginales du petit à se diviser d'une façon très intense.

L'hormone a donc très probablement traversé le placenta. Il se peut aussi que cette hormone ovarienne passe avec le lait; mais dans notre expérience la naissance datait de quelques heures seulement et la très faible quantité de lait qui a pu être ingérée n'aurait pu produire en si peu de temps une action aussi marquée.

Nous avons répété l'expérience sur d'autres femelles gravides; l'examen du vagin des fœtus prélevés *in utero* montra une réaction moins nette; il est vrai que ces derniers étaient très petits et qu'à cet âge les cellules épithéliales du vagin se divisent à l'état normal.

Nous avons constaté également que la folliculine n'existe pas seulement dans le follicule de de Graaf. Le liquide contenu dans les kystes à paroi lutéinique de l'ovaire de truie est actif. Grâce à l'obligeance du professeur Schikelé, qui a bien voulu nous fournir le matériel, nous avons pu voir que le liquide d'un fibrome kystique de l'ovaire humain avait une action sur le vagin. Ces faits sont facilement explicables, car ces formations anormales peuvent apparaître aux dépens de follicules de de Graaf. Mais nous avons trouvé que le contenu de certains fibromes utérins et que le liquide amniotique pouvaient aussi avoir une certaine activité. Nous nepensons pas que ces derniers résultats puissent enlever toute spécificité au liquide folliculaire. La folliculine produite par l'ovaire, et qui existe en grande quantité dans l'ovisac, peut passer de là dans le milieu intérieur et se rencontrer en concentration plus faible dans certains liquides organiques. Cecis'accorde avec le fait que cette hormone est susceptible de traverser le placenta (¹).

<sup>(1)</sup> La réaction vaginale obtenue après injection de liquide recueilli au niveau d'un fibrome lymphangiectasique de l'utérus par exemple n'est d'ailleurs pas identique à celle provoquée par le liquide folliculaire.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Variations de la concentration des ions H au cours de l'assimilation des sels ammoniacaux d'acides forts par l'Aspergillus repens De Bary. Note de M. D. Bach, présentée par M. Guignard.

J'ai choisi comme type le chlorhydrate d'ammoniaque dont l'assimilation aboutit à la mise en liberté d'acide chlorhydrique qui possède la plus forte constante de dissociation. Le Champignon a été cultivé dans les mêmes conditions et sur le même milieu que pour NO<sup>3</sup>K (¹). Le milieu renfermait 5,35 pour 1000 de NH<sup>4</sup>Cl, soit une concentration de sel ammoniacal  $\frac{N}{10}$ .

Tous les auteurs qui ont utilisé NH Cl avec l'Aspergillus niger ont constaté que la concentration des ions hydrogène atteint des chiffres très élevés:  $P_{II}$  1,5 environ. D'autre part, ils sont d'accord pour reconnaître en lui un excellent aliment, ce qui tient sans doute à l'aptitude remarquable que possède l'A. niger de vivre en milieu fortement acide. L'A. repens De Bary n'a pas cette faculté et NH Cl semble pour lui un médiocre aliment. C'est ainsi qu'on obtient au 10° jour une récolte de 0°,07. Le  $P_{II}$  ne descend pas au-dessous de 2. Si l'on prolonge la culture, la récolte n'augmente pas et le  $P_{II}$  reste invariable. La culture est caractéristique. On n'obtient pas de voile, mais des îlots blancs, glaireux, formés d'hyphes à cellules renslées (cellules géantes) et qui bientôt s'immergent. Il n'y a ni conidiophores, ni ébauches de périthèces.

Mais si l'on utilise divers artifices pour empêcher une acidification trop rapide du milieu, l'utilisation du sel ammoniacal s'améliore.

 ${\bf r}^{\rm o}$  En partant de milieux dont le  ${\bf P}_{\rm H}$  initial est plus ou moins élevé, on obtient les résultats suivants :

On voit que la récolte augmente régulièrement, à mesure que le milieu utilisé a un  $P_H$  plus élevé, c'est-à-dire que le champignon a un chemin plus long à parcourir avant d'atteindre la limite inférieure des  $P_H$  qui se trouve aux environs de 2. Le résultat fourni par la dernière culture ne fait pas exception, car le champignon n'a pas atteint le  $P_H = 2$ . Quand cette valeur sera atteinte vers le 14° jour, la récolte s'élèvera à 08, 20.

<sup>(1)</sup> D. BACH, Comptes rendus, t. 178, 1924, p. 520.

 $2^{\circ}$  En additionnant le milieu de substances « tampon » qui s'opposent à la variation désordonnée du  $P_H$ , ce qui aboutit en somme à augmenter la dose de HCl que le champignon peut libérer dans le milieu avant d'atteindre le  $P_H=2$ , on obtient des résultats bien supérieurs. Il faut pour cela que les « tampons » utilisés exercent leur action dans la région des  $P_H$  qui convient le mieux à l'Asp. repens De Bary. Les sels des acides organiques, comme le citrate trisodique, conviennent parfaitement. Il suffit de doses très faibles (0,50 pour 100 et même moins). J'ai utilisé le citrate de soude à la dose de 0,50 pour 100.

	I $P_{H} = 3.6$ .		: H PH =	= 5	III $P_H = 8$ .	
*PH initial.	Récolte.	PH.	Récolte.	PH.	Récolte. °	PH.
5e jour	0,06	2,9	0,133	3,2	0,011	5
10e jour	0,125	2,2	. o,250	3,2	0,140	4,9
18° jour	0,123	2,4	0,337	2,5	0,250	4,5
24º jour					0,371	6,4

La culture III au 24° jour présente une diminution très nette de l'acidité actuelle (P<sub>H</sub>) par suite d'une réaction secondaire. Le sucre ayant été consommé entièrement, le champignon s'est attaqué à l'acide citrique, d'où alcalinisation rapide par libération de soude.

- 3° Enfin si l'on détermine à intervalles réguliers la récolte, le P<sub>H</sub>, l'ammoniaque et le sucre résiduels, on obtient des résultats que l'on peut résumer ainsi :
- a, Tant qu'il reste du sucre dans le milieu l'acidité actuelle augmente constamment, et une fois la valeur limite atteinte, ne varie plus. La consommation du sucre s'arrête aussi à ce moment.
- b. Il y a une concordance remarquable entre l'acidité potentielle de la culture, déterminée par titrage acidimétrique ordinaire et celle que l'on peut calculer sur la courbe d'ajustage en fonction du P<sub>H</sub>.
- c. Si par suite d'une dose insuffisante de sucre, celui-ci est épuisé, l'acide organique est attaqué à son tour et le milieu s'alcalinise par suite de la mise en liberté de soude. A partir de ce moment il n'y a plus concordance entre l'acidité potentielle expérimentale et l'acidité actuelle calculée comme plus haut.
- d. Le dosage de l'ammoniaque consommée permet de calculer HCl libéré. Ce dernier correspond très exactement à celui qu'on a déterminé soit par titrage acidimétrique, soit par le calcul. Ces résultats ne valent que tant qu'il reste du sucre dans le milieu.

## En résumé:

- 1° Sur les milieux habituels, le chlorhydrate d'ammoniaque est un mauvais aliment pour les champignons qui, comme l'A. repens De Bary, ne peuvent supporter une forte concentration des ions H.
- 2° Toute cause capable de retarder l'augmentation de cette concentration d'ions H améliore la valeur alimentaire de NH<sup>4</sup>Cl.
- 3° L'acidification des milieux est due uniquement à la mise en liberté de HCl.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Du rôle de la réaction du milieu dans la fermentation élective. Note de MM. A. Februach et N. Schiller, présentée par M. Roux.

Les recherches sur la fermentation élective, notamment celles de Gayon et Dubourg, ont conduit à la conclusion que, en agissant sur le sucre interverti, la grande majorité des levures fait disparaître le dextrose plus vite que le lévulose, de telle sorte qu'il arrive un moment où, vers la fin de la fermentation, le liquide ne renferme plus que du lévulose. Certaines races de levures, particulièrement les levures de Sauternes, font exception, et l'on observe avec elles le phénomène inverse, c'est-à-dire une disparition plus rapide du lévulose que du dextrose; le sucre qui reste dans les vins de Sauternes est ou bien uniquement du dextrose, ou bien un mélange de dextrose et de lévulose dans lequel le dextrose prédomine.

Nos expériences nous conduisent à modifier sensiblement les notions accèptées jusqu'ici, car celles-ci ne sont exactes, avec la plupart des levures, que si l'on se borne à examiner la nature des sucres présents à la fin de la fermentation. Si l'on dose ces sucres à divers stades de leur consommation, ce qui est facile en combinant la détermination du pouvoir réducteur du liquide avec le dosage iodométrique du glucose, on constate que, pour toutes les levures que nous avons étudiées (¹), la fermentation marche au début comme avec la levure de Sauternes, c'est-à-dire que le lévulose disparaît plus vite que le dextrose. Ce n'est qu'à partir d'un certain stade de la fermentation, variable avec la nature de la levure employée, que le phénomène se renverse, et il s'ensuit une prédominance du lévulose au moment où la fermentation s'achève. On est ainsi conduit à admettre que, à ses débuts, la fermentation élective se passe de la même manière avec toutes les levures; si les levures de Sauternes font exception, c'est que chez elles on n'observe pas le renversement que nous venons de signaler.

Nous nous sommes demandé s'il ne serait pas possible, par quelque artifice, de modifier la marche de cette fermentation élective, et nous y sommes arrivés en faisant fermenter des milieux sucrés dont la réaction avait été modifiée. Si l'on fait une série de fermentations comparatives dans

<sup>(1)</sup> Nous avons employé dans nos experiences les levures suivantes de la collection de l'Institut Pasteur : Sauternes, Pombé, Saaz, Frohberg, Logos, Champagne, Chablis, J (distillerie).

un milieu dont on diminue peu à peu l'acidité, pour l'amener jusqu'à la neutralité, et encore bien plus en lui donnant une réaction alcaline, on voit la fermentation élective se modifier pour prendre les allures que présentent normalement les levures de Sauternes: à partir d'une certaine réaction qui varie avec la nature de la levure employée, on constate que, d'un bout à l'autre de la fermentation, le lévulose disparaît plus vite que le glucose (¹).

Nous nous trouvons ainsi en présence d'un nouvel exemple d'un changement important apporté aux caractères physiologiques de la levure par une modification de la réaction du milieu. Quant aux propriétés électives de la levure de Sauternes, le changement de la réaction ne leur fait subir aucune modification; elles semblent donc avoir un caractère de fixité qu'on ne rencontre pas chez les autres levures. On peut se demander si l'on n'arriverait pas à l'obtenir chez ces dernières par une longue série de générations successives dans un milieu de réaction convenablement choisie.

ZOOLOGIE. — Sur la morphogénie du rein des Siréniens. Note de M. G. Petit, présentée par M. Ch. Gravier.

En étudiant l'évolution morphologique du rein des Siréniens, on peut mettre en évidence toute une série de faits nouveaux dont il paraît intéressant de rechercher le déterminisme possible.

Le rein des Lamantins se transforme de l'état fœtal à l'état adulte. Il importe de préciser tout d'abord les caractéristiques et le sens d'une transformation, dont nous avons voulu seulement indiquer l'allure générale dans une Note précédente (²).

Le rein gauche, mesurant 13<sup>mm</sup> de long, du très jeune fœtus de *Manatus* senegalensis Desm. que nous avons examiné, lisse extérieurement, présente un hile ramassé, peu profond. Le bassinet, inclus dans le parenchyme, est porteur de calices, à bords retroussés et renflés, entre lesquels s'insinuent des coulées de substance corticale. Ainsi, ce rein fœtal appar-

<sup>(1)</sup> Nous avons employé comme milieu de culture de l'eau de touraillons sucrée, additionnée de 7 pour 1000 de phosphate d'ammoniaque, et renfermant 10 pour 100 de saccharose, interverti au préalable par l'acide chlorhydrique. Les réactions de ce milieu étaient les suivantes : Acide,  $P_H = 5$ ,1 et 6,2; neutre,  $P_H = 7$ ; alcalin,  $P_H = 7$ ,5 et 8,2.

Les détails de nos expériences seront publiés ailleurs.

<sup>(2)</sup> G. Petit, Remarques sur la lobation du rein des Lamantins (Comptes rendus, t. 178, 1924, p. 244).

tient à la catégorie des reins que leur structure prédispose à l'acquisition d'une lobation typique.

En esset, quels que soient les caractères particuliers que peut comporter la lobulation rénale (individualisation de rénicules aboutissant à la grappe rénale des Cétacés, variantes dans la disposition des canaux collecteurs, suppression du bassinet par ramification directe de l'uretère...), un rein de type lobulé ou lobé ne peut dériver que d'un rein dont la substance corticale pénètre plus ou moins dans la substance médullaire dont elle amorce la division. C'est la prolifération centripédique de la substance corticale qui constitue, en somme, le processus typique de la lobulation rénale.

Or, ce processus se développe chez les Lamantins d'une manière inattendue. Il provoque, en effet, une refonte complète de la structure du rein fœtal. La coupe d'un rein, mesurant 125<sup>mm</sup> de long, de Manatus senegalensis Desm., à surface extérieure absolument lisse, montre l'envahissement de la substance corticale entourant des îlots médullaires. Mais un noyau de cette substance corticale, allongé transversalement, a disjoint et isolé, dans les régions polaires de l'organe, les calices si nets chez le fœtus. En outre, le bassinet, muni de deux prolongements latéraux et d'un prolongement ventral (recessus terminales) a été refoulé dans un hile qui prend l'aspect d'un sinus allongé et profond.

S'il est possible d'admettre qu'un rein de fœtus de Lamantin actuel présente les caractéristiques du rein des ancêtres du genre, il faut noter aussi que les transformations auxquelles nous venons d'assister et qui aboutissent à une augmentation de la surface sécrétante rénale, permettent de rapprocher, à certains égards, le rein des Lamantins adultes de celui des Éléphants.

Le rein des Dugongs (Halicore dugong Erxleb.) peut être rangé dans la catégorie des reins qui ont une papille commune et un bassinet dont les parois émettent des diverticules (Blattförmige Ausstülpungen des auteurs allemands). Très répandu chez les Mammifères, ce type rénal paraît presque exclusif chez les Artiodactyles ruminants. Nos recherches d'anatomie comparée nous ont permis d'établir que le rein du Dugong, quelques traits spéciaux de sa morphologie mis à part, pouvait être considéré comme un rein d'Artiodactyle dont certains caractères seraient modifiés par un allongement remarquable. Cette modification se manifeste par un rapprochement du bassinet du bord interne de l'organe, un étirement de ce bassinet sous forme de canaux collecteurs, homologues à des recessus terminales, une réduction des cavités collectrices entre les lèvres desquelles affleure le renflement papillaire qui a participé à l'allongement de l'organe. Nous signa-

lerons du reste que l'allongement particulier des reins de deux Ruminants, le Cerf eldi (Cervus [Rucervus] eldi Guthrie) et mieux le Cerf unicolor (Cervus [Rusa] unicolor Bechstein), imprime à ces organes des modifications analogues.

Le rein des Dugongs, chez le fœtus comme chez l'adulte, est toujours lisse. Si l'on peut supposer que le rein des ancêtres du genre présentait les caractéristiques essentielles que nous venons d'indiquer, il faut considérer que ce rein ancestral était lisse lui aussi. En effet, la présence de diverticules qui prolongent les parois du bassinet jusqu'à la substance corticale, en formant des cloisons qui se relient les unes aux autres, paraît être, d'une manière générale, incompatible avec l'envahissement de la substance corticale qui caractérise, nous l'avons vu, le processus typique de la lobulation rénale. Lorsque, corrélativement à l'existence de ces diverticules, la substance corticale se trouve maintenue à la périphérie du rein, l'augmentation de la surface sécrétante rénale s'opère par l'amplification des cloisons, qui forment un réseau complexe à l'intérieur du parenchyme. Ce processus, adapté à un type rénal particulier, se développe nettement chez le Dugong, du rein fœtal au rein adulte; il conduit à une disposition qui, par sa signification profonde et par l'aspect qu'elle donne parfois à l'organe, équivaut à une lobation.

Nous ne connaissons les reins de la Rythine (Hydrodamalis stelleri Retzius) que par les caractères de leur surface. Brandt, d'après Steller, nous apprend qu'ils étaient très lobulés (... « e renculis numerosis compositi »...)

Or, d'après les considérations développées dans cette Note, nous sommes autorisés à penser que le rein lobulé de la Rythine se rattachait à un type rénal différent de celui des Dugongs et comparable au type rénal des Lamantins. Il présentait sans doute, corrélativement à l'augmentation du nombre des lobules, un développement des canaux collecteurs, soit par ramification de l'uretère, soit par ramification du bassinet.

Ainsi, nous avons montré chez les Lamantins et les Dugongs, le phénomène de l'augmentation de la surface sécrétante du rein, agissant, selon deux processus différents, sur deux structures différentes et se développant du fœtus à l'adulte. Les causes déterminantes de ce phénomène font précisément partie de l'ensemble de celles qui sont capables d'intensifier la sécrétion urinaire, et que R. Anthony a indiquées dans son essai d'explication du déterminisme de la lobulation rénale en général (¹).

<sup>(1)</sup> R. Anthony, Le déterminisme de la lobulation du rein chez les Mammifères (Comptes rendus, t. 169, 1919, p. 1174).

Il nous paraît donc que c'est bien l'adaptation à la vie dans les eaux et la disparition, entraînée par elle, des glandes sudoripares, qui ont déterminé la lobation du rein des Lamantins et le cloisonnement complexe du des Dugongs, en partant d'un rein fœtal simple, lui-même vraisemblablement représentatif du type rénal des ancêtres terrestres de ces animaux. Venant s'ajouter aux deux facteurs précédents, l'acquisition d'un grand volume somatique et la localisation de l'espèce dans les eaux froides du Nord-Pacifique peuvent être, de même, raisonnablement invoquées pour expliquer la lobulation, si accusée d'après Steller, du rein des Rythines.

PROTISTOLOGIE. — Sur l'évolution des éléments cytoplasmiques dans le cycle d'une Aggrégatidée (Aggregata Eberthi Labbé). Note de M. Ph. JOYET-LAVERGNE, présentée par M. Henneguy.

- I. Paraglycogène. La prédominance des réserves hydrocarbonées signalée dans le cytoplasme de l'Adelina dimidiata (') est encore plus nettement marquée dans l'Aggregata Eberthi.
- A. Gamogonie. Le jeune gamonte présente deux groupements de granules de paraglycogène placés. l'un dans la zone antérieure, l'autre dans la zone postérieure du cytoplasme. A mesure que le gamonte grandit, le nombre des granules augmente; la plupart d'entre eux grossissent et ils se répandent peu à peu dans tout le cytoplasme. Le maximum de taille de ces granules est atteint lorsque le gamonte est lui-même arrivé à sa taille maxima.
- a. Microgamétocyte. Dans le microgamétocyte, les plus grosses sphérules de paraglycogène ne dépassent guère 2<sup>µ</sup>. Leur taille commence à diminuer quand le noyau se porte à la périphérie de la cellule. A la formation des microgamètes, les sphérules ont en moyenne o<sup>µ</sup>, 7. Elles se portent au voisinage des proéminences cytoplasmiques qui donneront les futurs microgamètes. Mais dès que la forme du microgamète se dessine, les sphérules s'éloignent de lui; elles émigrent alors vers le centre de la zone de découpage et restent dans le reliquat. Une digestion des réserves hydrocarbonées s'effectue parallèlement à la genèse des microgamètes, mais ces derniers sont dépourvus de paraglycogène.
  - b. Macrogamète. Dans le macrogamète qui a atteint sa taille

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. 177, 1923, p. 975.

maxima, les plus grosses sphérules de paramylon ont 4": le paraglycogène est plus important que dans le microgamétocyte, il envahit tout le cytoplasme. Une polarisation dans les réserves se manifeste quand le noyau émigre vers la périphérie de la Coccidie. La plupart des corpuscules de paraglycogène prennent alors une forme ellipsoïdale et s'orientent comme s'ils subissaient une attraction nucléaire. La diminution de taille des corpuscules, qui s'est déjà manifestée, continue après la fécondation. Au moment du découpage des sporoblastes, les granules sont sphériques et ont en moyenne o<sup>4</sup>, 5. Ils s'orientent alors par groupes de 7 à 9 éléments; chaque groupe se place dans la zone cytoplasmique qui donnera un futur sporoblaste et l'on peut suivre le découpage de ces derniers par la disposition même des groupements de granules. Ces granules, rassemblés en une seule masse dans la spore qui vient de se former, se disposent bientôt en trois groupes. Lors de la division nucléaire, chacun de ces groupes passe dans un futur sporozoïte. La place du paraglycogène, variable pendant la genèse de ce dernier, est fixe dans un sporozoïte mûr; il y a alors 3 ou 4 granules placés à l'avant du noyau.

B. Schizogonie. — La croissance du schizonte s'accompagne, pour le paraglycogène, des mêmes phénomènes de développement et de répartition que ceux décrits dans la croissance du gamonte; toutefois, la masse de paramylon atteindra un développement encore plus important que dans le macrogamète. Les granules restent toujours sphériques et conservent leur taille maxima après la migration du noyau vers la périphérie cellulaire. La digestion des réserves est donc ici plus tardive que dans le gamonte; commencée dès la division nucléaire, elle se continue pendant le reste de l'évolution. La grande taille (7<sup>\mu</sup>), atteinte par les sphérules du schizonte, permet de voir que la similitude entre les réserves hydrocarbonées des Coccidies et celles des Grégarines est non seulement d'ordre chimique, mais porte aussi sur la structure : 1° au microscope polarisant, les sphérules présentent le phénomène de la croix noire, comme cela a été décrit dans le paramylon des Grégarines; 2° certaines grandes sphérules ont un hile en forme de croix, croix colorable comme celle décrite par Henneguy (1888) dans le paraglycogène d'un Monocystis. Toutefois, ici, aucune confusion n'est possible entre cette forme particulière du hile et la croix de polarisation qui est beaucoup plus grande et d'une autre forme.

II. Reserves albuminoïdes phosphorées. — Ces éléments sont de véritables chromidies, leur origine nucléaire n'étant pas douteuse. Dès que la Coccidie (gamonte ou schizonte) a atteint une taille moyenne, mais plus

nettement encore, quand elle est proche de sa taille maxima, de petites sphérules d'oxychromatine se détachent de la périphérie du nucléole pour être émises dans le cytoplasme. Chacune emporte une petite bordure de basichromatine en forme de calotte. Ces sphérules sont parfois alignées en traînée dans la zone périnucléolaire du noyau. Elles se répandent dans tout le cytoplasme, étant toutefois un peu plus abondantes autour du noyau et vers la périphérie de la cellule. Leur forme sphérique initiale n'est pas toujours conservée, certaines ont des formes irrégulières. Parfois, la calotte est transformée en granules. Le cytoplasme du schizonte est un peu moins riche en chromidies que celui du gamonte.

III. Appareil de Golgi. — Une différence analogue existe pour les éléments de Golgi. L'appareil réticulaire du schizonte qui se développe est en relation avec le noyau. Les granules ou croissants qui le constituent bordent la périphérie nucléaire ou recouvrent partiellement le noyau à l'un des pôles, suivant une zone qui part du nucléole pour aboutir à la périphérie nucléaire. Mais les éléments de Golgi qui se répandent dans le cytoplasme sont ici moins nombreux que dans les phases correspondantes du développement du gamonte.

IV. Mitochondries. — Les mitochondries, très fines baguettes ou alignements de fins granules répandus dans le cytoplasme, se disposent le long des travées cytoplasmiques dès que l'aspect alvéolaire se dessine au cours de la croissance de la Coccidie. Certains chondriocontes sont accolés aux corpuscules de paraglycogène. D'autre part, les calottes ou granules qui bordent les chromidies présentent les réactions mitochondriales. Il y a donc une catégorie au moins de mitochondries qui se trouve être d'origine nucléaire.

Ainsi, parmi les divers éléments cytoplasmiques dont l'évolution est visiblement dirigée par celle du noyau, le paraglycogène montre une certaine autonomie. Sa présence, dans toutes les formes de l'évolution du cycle (microgamète excepté), en fait un des éléments qui contribuent à assurer la constance chimique de l'espèce, dans les migrations à travers les hôtes successifs.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — L'anémie pernicieuse du mouton et de la chèvre. Note de MM. A. Donatien et F. Lestoquard, présentée par M. Roux.

La surveillance quotidienne de moutons et de chèvres destinés à diverses expériences nous a permis d'observer, à Alger, une maladie qui, croyonsnous, n'a pas encore été classée d'une façon précise au point de vue étiologique. Elle est caractérisée par une courbe de température très irrégulière (accès fébriles généralement brefs, séparés par des rémittences de durée variable), une baisse rapide de l'état général, de l'anémie, de l'asthénie et des lésions de cachexie. L'issue est presque toujours fatale.

Nous n'avons pu déceler aucun parasite ni dans le sang ni dans les organes. Le résultat des examens microscopiques et des ensemencements est négatif.

La maladie est transmissible en série au mouton et à la chèvre (onze passages ont été réalisés à l'heure actuelle. Le sang, le sérum et l'urine sont virulents à toutes les périodes de la maladie. Le sérum conserve sa virulence après filtration sur bougie Chamberland L1 bis ou L2. La maladie se transmet par inoculation intraveineuse ou sous-cutanée, par ingestion et par cohabitation. Il suffit d'une dose très faible d'une humeur virulente, celle introduite par une piqûre d'aiguille, pour produire l'infection.

Un animal, ayant réagi à une première inoculation, réagit à une deuxième comme un animal neuf.

Maladie expérimentale du mouton et de la chèvre. — Elle est exactement superposable à la maladie naturelle et se traduit par une irrégularité marquée de la température, de l'asthénie, une anémie progressive sans régénération sanguine. Elle aboutit à l'épuisement complet de l'animal et à sa mort au bout d'un temps variant de 10 jours à quelques mois.

Sur les cadavres, on constate des lésions de cachexie auxquelles s'ajoutent des lésions septicémiques lorsque la maladie s'est terminée brutalement. Des bronchopneumonies banales sont parfois observées.

Les capsules surrénales, toujours altérées, présentent des lésions interstitielles telles que : congestion, hémorragies corticales ou médullaires, infiltration leucocytaire et des lésions cellulaires comme l'homogénéisation du protoplasma et la vacuolisation du novau.

Ces altérations capsulaires permettent d'expliquer l'asthénie, l'anémie et la cachexie.

Transmission à l'âne et au veau. - Deux ânes inoculés avec 50 cm3 de sang,

l'un dans la veine, l'autre sous la peau, ont contracté la maladie : fréquents accès fébriles à grande amplitude, anémie progressive contrôlée à l'hématimètre, amaigrissement. La maladie a été transmise de l'âne à l'âne et de l'âne au mouton.

Un veau s'est également montré sensible au virus. La maladie a pu'être reportée sur le mouton.

Conclusion. — Il existe, en Algérie, une maladie du mouton et de la chèvre due à un virus filtrable, transmissible au mouton, à la chèvre, à l'âne et au veau. Elle se traduit par une anémie progressive aboutissant à la cachexie et à la mort. Les lésions des surrénales dominent sa pathogénie. Elle offre des analogies frappantes avec l'anémie pernicieuse du cheval, étudiée par Carré et Vallée. Nous proposons de l'appeler anémie pernicieuse du mouton et de la chèvre.

MICROBIOLOGIE. — Sur la fermentation sulfhydrique dans la mer Noire. Note (1) de M. B. Issatchenko, présentée par M. S. Winogradsky.

L'expédition pour l'exploration de la mer Noire, organisée en 1890-1891 sur l'initiative du professeur Androussoff, a constaté la présence de quantités notables d'hydrogène sulfuré dans les eaux profondes de cette mer à partir du niveau de 180<sup>m</sup>. Sa teneur, en augmentant avec la profondeur, atteignait 6<sup>cm</sup> par litre à 2970<sup>m</sup>, d'après les analyses du chimiste de l'expédition Lebedinzeff.

Androussoff, en se basant sur des considérations géologiques, mettait ce fait en rapport avec une accumulation sans cesse renouvelée de cadavres d'organismes dans ce bassin, laquelle serait due à un courant apportant des masses d'organismes de la Méditerranée dans la mer Noire, qui y périraient à cause d'une différence considérable de la concentration des eaux des deux bassins. Le dégagement d'hydrogène sulfuré aurait donc pour cause la putréfaction des matières albuminoïdes et se ferait à leurs dépens, mais aussi aux dépens des sulfates qui subiraient une réduction par l'effet de ce phénomène essentiellement réducteur.

Le côté microbiologique de la question a été étudié la première fois en 1891 par Zelinsky et Broussilovsky, qui isolèrent de la vase du fond, récoltée à des profondeurs variant de 29<sup>m</sup> à 2170<sup>m</sup>, plusieurs espèces de

<sup>(1)</sup> Séance du 16 juin 1924.

bactéries. L'une d'elles, appelée Bacterium hydrosulfureum ponticum, a particulièrement attiré leur attention. C'était un petit bâtonnet pullulant, en présence ainsi qu'à l'abri de l'air, sur les milieux bactériologiques ordinaires en dégageant de l'hydrogène sulfurée; en ajoutant des sulfates on constatait leur réduction. Zelinsky concluait que l'hydrogène sulfurée des eaux provenait des sulfates, et il envisageait sa production comme effet secondaire de l'activité des microbes, qui font fermenter les matières protéiques et la cellulose en dégageant de l'hydrogène et du formène.

Si nous ajoutons que cette bactérie prétendue pontique a été étudiée par Nadson, et que ce bactériologiste a cru y reconnaître un ferment de putréfaction des plus banaux, le *Proteus vulgaris*, nous serons au bout de nos connaissances sur la cause active d'un phénomène naturel de cette importance.

Leur insuffisance étant évidente, nous avons profité de l'occasion de reprendre cette question en prenant part à l'expédition du vapeur Bezstraschny pour l'exploration de la mer Noire et la mer d'Azov dirigée par le professeur Knipovitsch. Il nous fut donc possible d'étudier un grand nombre d'échantillons de vase du fond pris à des profondeurs différentes allant jusqu'à 2118<sup>m</sup>. Leur étude microbiologique nous a permis de découvrir partout un agent microbien qui réduit les sulfates avec dégagement abondant d'hydrogène sulfuré, et cela directement et dans un milieu dépourvu de substances albuminoïdes, ainsi que de cellulose.

On trouvait, il est vrai, dans tous les échantillons des bactéries qui produisaient de l'hydrogène sulfuré aux dépens du soufre des albumines, mais cette production était toujours peu importante.

Leur énergie sous ce rapport était bien inférieure à celle d'un petit vibrion caractéristique qui présentait tous les caractères de l'espèce décrite par Beijerinck et van Delden sous le nom de Microspira æstuarii; il est probable qu'il lui est identique. Il pullule abondamment dans une solution additionnée de sels d'acide organique et de sulfates, tenue dans des conditions d'anaérobiose stricte. La production d'hydrogène sulfuré y atteint og, 3 à og, 5 par litre.

C'est cette espèce qui apparaît, à la suite de nos études, comme l'agent microbien de la fermentation sulfhydrique dans la mer Noire. Nous sommes en train d'en approfondir l'étude.

Quant aux caractères biochimiques du processus naturel, nous croyons pouvoir affirmer dès maintenant : 1° que la formation de l'hydrogène sulfuré a lieu dans la mer aux dépens des sulfates, du moins principalement;

2° que cette formation exige la présence d'une quantité très modérée d'aliment organique de la valeur énergétique et plastique des acides organiques ou des corps amidés.

MÉDECINE ET CHIRURGIE. — A propos de la technique concernant le traitement des affections médico-chirurgicales par les rayons ultraviolets. Note de MM. Ménard et Foubert, présentée par M. d'Arsonval.

Nous rappellerons brièvement les données physiques actuellement connues sur les ultraviolets et qui intéressent le médecin. Nous terminerons par l'exposé des principes qui doivent guider l'opérateur dans le traitement des affections médico-chirurgicales.

1° Données physiques. — Le moyen de production des rayons ultraviolets le plus généralement utilisé actuellement est la lampe à vapeur de mercure en quartz. Les radiations émises par cette lampe donnent un spectre à raies dont les caractères physiques sont nettement définis. Ce spectre s'étend dans l'ultraviolet jusque vers 1850 Å. A l'autre extrémité, dans le spectre visible, on observe un doublet jaune vers 5790 Å. Enfin des radiations infrarouges, de grande longueur d'onde, ont été relevées vers 20000 Å. Notons en passant l'absence dans ce spectre d'infrarouges de petite longueur d'onde dont l'action physiologique antagoniste des ultraviolets est connue.

L'intensité et la composition du rayonnement varient dans de grandes proportions avec le régime électrique (nombre de watts consommés par la lampe), et les conditions du refroidissement du brûleur (¹). Toutefois, il est bien entendu que le régime électrique n'influe pas sur la qualité des radiations émises (étendue du spectre dans l'ultraviolet).

On sait que les ultraviolets sont inégalement absorbés par les corps. C'est ainsi que le quartz du brûleur absorbe lui-même une certaine quantité de radiations. Cette absorption est plus considérable que ne le serait celle produite par une couche d'air de l'ordre de 1<sup>m</sup>. Quelques décimètres d'air peuvent en effet éteindre une raie de spectre vers 1850 Å. La qualité du spectre émis par la lampe à vapeur de mercure est donc uniquement influencée par la transparence plus ou moins grande du quartz du brûleur. Grâce au concours de M. J. Cojan, nous avons pu étudier le spectre de la

<sup>(1)</sup> FABRY et Buisson, Comptes rendus, t. 153, 1911, p. 93 et 254.

lampe à mercure, filtré par interposition de collophane blanche, bleue, de verre Fieuzal bleuté, brun violet, et de verre blanc de 1<sup>mm</sup> d'épaisseur.

Les photographies des différents spectres montrent que les filtres interposés absorbent :

1º Les radiations dans le spectre visible en commençant par les plus petites longueurs d'onde;

2º Les radiations visibles dans le spectre en commençant par les longueurs d'onde les plus longues. Les matières colorantes des filtres, pour ceux en cellophane en particulier, augmentent le pouvoir d'absorption de ces filtres aussi bien dans l'ultraviolet que dans la partie visible du spectre. Il faut donc admettre que ce résultat est obtenu d'une part, par le pouvoir d'absorption de la molécule chimique du colorant en ce qui concerne l'ultraviolet et d'autre part par le pouvoir colorant de la matière employée en ce qui concerne le spectre visible.

II. Applications médico-chirurgicales. — Le corps humain exposé aux rayons ultraviolets subit un certain nombre de réactions les unes appréciables sur la peau, les autres appréciables par la modification de l'état général. Les premières vont depuis la rubéfaction immédiate et de courte durée, jusqu'à l'érythème intense avec phlyctènes et troubles généraux tels que insomnie, fièvre, vomissements, etc. Ces accidents ne sont pas en général dangereux, mais doivent être évités. Quant aux deuxièmes, celles concernant l'état général, elles peuvent être obtenues sans même aller jusqu'à l'apparition d'un érythème persistant de la peau. C'est en somme la réaction cutanée qui guide le médecin dans la conduite du traitement. Cette réaction cutanée dépend de la susceptibilité individuelle du sujet, des qualités physiques de la lampe de quartz, de la distance du patient à cette lampe, enfin du temps d'irradiation.

De ces quatre facteurs on ne peut apprécier exactement que les deux derniers. La dose en ultraviolet étant inversement proportionnelle au carré de la distance et directement proportionnelle au temps d'irradiation. C'est pourquoi on ne peut formuler d'une manière précise une technique de l'application médico-chirurgicale des ultraviolets. On peut cependant dire que, d'après les travaux parus, la tendance de certains auteurs est d'atteindre la dose érythème.

Pour notre part, nous estimons qu'il est préférable d'éviter toute réaction de la peau, à l'exception des cas où l'on recherche la nécrose d'un élément cutané pathologique. Nous n'avons pas observé, jusqu'à ce jour, une rapi-

dité plus grande dans la guérison des malades ayant eu une réaction de ce genre. Il est bien entendu que nous entendons par érythème la réaction qui apparaît 5 ou 6 heures après la séance et qui se maintient pendant plusieurs jours.

D'autre part, il n'y a pas lieu, comme cela a été conseillé, de perter la durée de la séance à une heure d'exposition et quelquefois davantage, pas plus d'ailleurs qu'il n'y a d'intérêt à interposer un filtre qui ne fait qu'absorber les radiations de courtes longueurs d'onde, précisément les plus actives et pas plus nocives que les autres pour un sujet entraîné.

Certains auteurs, enfin, semblent croire que l'action des ultraviolets est renforcée par l'adjonction d'autres radiations (infrarouges, rayons X). Nous ne pensons pas que l'action des ultraviolets soit modifiée en quoi que ce soit par ce procédé, chacune des radiations agissant pour son propre compte suivant son mode d'action particulier. C'est ainsi que pour les masses ganglionnaires, par exemple, le traitement par les rayons X seul a donné des résultats favorables connus depuis longtemps.

En résumé, l'application médico-chirurgicale des ultraviolets est des plus simple et donne la guérison aux malades sans qu'il soit besoin de provoquer d'érythème, cause de malaises généraux, voire même de souf-frances inutiles.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Diabète pancréatique expérimental et insuline, Note de MM. H. Penau et H. Simonnet, présentée par M. E. Leclainche.

Dès le début de nos recherches sur l'essai physiologique des préparations insuliniennes, recherches qui remontent au mois de juillet 1923, il nous avait paru intéressant d'apprécier l'activité de ces préparations par la prolongation de la survie qui en résultait chez le chien totalement dépancréaté.

Après plusieurs demi-succès, au cours desquels la survie atteignit respectivement 30, 40, 40, 57, 65 jours, la mort survenant soit au cours d'accidents d'hypoglycémie, soit à la suite d'erreur de régime alimentaire, nous avons pu, guidés par ces essais, obtenir chez une chienne une survie qui atteint actuellement 140 jours.

Cet animal, âgé de 5 ans, du poids de 7<sup>kg</sup>, 700, a subi le 24 janvier 1924, sous anesthésie à la morphine-chloroforme, l'ablation totale du pancréas,

par arrachement. L'opération ayant été pratiquée en un seul temps, le traitement à l'insuline a été institué dès le lendemain de l'opération (glycémie ce jour : 3<sup>kg</sup>, 210).

Le métabolisme des hydrates de carbone a été suivi par l'examen bi ou triquotidien de la glycémie, le sang étant prélevé par ponction du ventricule gauche; le dosage du sucre a été effectué par la méthode de Folin-Wu.

L'histoire clinique de cet animal démontre que :

La totalité de la déficience secrétoire endo-pancréatique paraît être comblée par l'insuline, ce qui confirme d'ailleurs les observations faites par Hédon à ce propos.

2º L'influence du régime alimentaire est capitale pour assurer une survie prolongée. En effet, soumis à un régime exclusivement carné, l'animal ne tarde pas à perdre du poids. Poids initial: 7<sup>kg</sup>, 700; poids au 10<sup>e</sup> jour: 5<sup>kg</sup>, 800; poids au 20<sup>e</sup> jour: 5<sup>kg</sup>, 800.

Ce fait est dû au déséquilibre du métabolisme par manque d'hydrates de carbone et de graisses, résultant du trouble de l'assimilation intestinale par carence totale de le sécrétion pancréatique externe.

En effet, à partir du moment où l'animal absorbe chaque jour, au moment de ses repas de viande, du saccharose (20-50<sup>g</sup> par jour), on voit son poids s'élever progressivement de 5 à 6<sup>kg</sup> du 40<sup>e</sup> au 60<sup>e</sup> jour.

Du 60° au 90° jour, le sucre étant remplacé par du lait, 200-300° par jour, le poids va encore s'améliorant très légèrement : 6<sup>kg</sup>, 100 au 90° jour.

Puis, du 90° au 100° jour, après retour à une administration quotidienne de 50° de sucre, le poids de l'animal remonte à 6 kg, 500 au 100° jour.

Enfin, du 100° au 140° jour, l'animal reçoit le repas suivant, une demtheure avant l'injection d'insuline: viande cuite, 160°; lait, 100°; sucre, 12°; pain, 10°.

Puis, 4 heures après, de la viande cuite, ad libitum; il en résulte des oscillations pondérales variant entre 6 et 7 kg.

Ces expériences montrent toute l'importance des hydrates de carbone préformés, directement assimilables, dans le régime alimentaire du chien dépancréaté soumis au traitement insulinien.

Comme corollaire, il paraît logique de mettre en doute l'influence bienfaisante du jeûne prolongé dans les cas de diabète sucré de l'homme, par suite des phénomènes autophagiques qui l'accompagnent.

3° La dose d'insuline nécessaire pour maintenir l'animal en état d'équilibre alimentaire est telle qu'avec un régime riche en hydrates de carbone

il faut atteindre i unité physiologique par kilogramme; mais l'expérience montre aussi que cette dose, administrée en une fois, est trop active chez un animal recevant une nourriture exclusivement carnée; dans ce cas, o,5 unité par kilogramme suffit en général.

4° Les modalités de l'action hypoglycémiante de l'insuline diffèrent chez le chien normal et de chien dépancréaté, toutes choses étant égales : jeûne de 12 heures, quantité d'insuline injectée (0,5 unité par kilogramme). Alors que chez le premier la glycémie est minima vers la deuxième heure où elle atteint 0,40-0,45 de sucre sanguin par litre, chez le second au contraire l'abaissement sucré est maximum vers la sixième heure et correspond à 50 pour 100 du taux glycémique initial : celui-ci tombant ainsi de 4<sup>g</sup> à 2<sup>g</sup> environ.

5° L'animal, toutes choses étant égales, répond, dans le temps, à peu près identiquement à une même dose d'insuline, ce qui offre un intérêt pour la vérification du titrage physiologique des préparations insuliniennes.

Voici, à titre d'exemple, quelques chiffres pris au hasard au cours du traitement lorsqu'on administre à l'animal 50<sup>8</sup> de saccharose une demiheure avant l'injection d'insuline (une unité par kilogramme).

	Glycémie initiale.	Au bout de 4 heures.	Abaissement pour 100.
41º jour	4340	2740	36,86
47° jour	2900	1275	56,03
79° jour	2980	1700	42,95
96° jour	2530	1320	47,82
98° jour	3740	2310	38,2

Il ne semble pas d'ailleurs que les animaux souffrent du taux élevé de la glycémie à laquelle ils sont maintenus et qui ne s'abaisse vers la normale que quelques heures par jour; l'excès du sucre ne paraît donc pas nocif en lui-même.

Pour terminer, il nous paraît intéressant de signaler, aussi bien chez l'animal diabétique que chez le pigeon carencé en facteur B, atteint de polynévrite aviaire, la non-combustion des hydrates de carbone, ainsi que la non-élévation du quotient respiratoire consécutive à une administration parentérale de glucose; dans ces deux cas le métabolisme des sucres paraît être troublé dans le même sens et d'une manière identique.

Il ne paraît pas non plus sans intérêt d'effectuer un rapprochement entre les crises tétaniformes de la polynévrite aviaire et celles de l'hypoglycémie insulinienne; toutes deux semblent traduire le défaut de combustion des hydrates de carbone, ayant comme corollaire un ralentissement des phénomènes d'oxydation (asphyxie), vis-à-vis desquels le système nerveux répond d'une manière univoque.

La séance est levée à 16 heures et demie.

A. Lx.

ERRATA.

(Séance du 26 mai 1924.)

Note de M. Elie Iwanow, De la fécondation artificielle des Mammifères et des Oiseaux:

Page 1855, ligne 3 en remontant, au lieu de trypsine; l'amylase, la lipase, la pepsine, l'érepsine et ..., lire trypsine, l'amylase, la lipase; la pepsine, l'érepsine et ....

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Publications périodiques reçues pendant le premier trimestre 1924. (Suite.)

Observations made at the Royal Magnetical and Meteorological Observatory at Batavia. Batavia.

Occasional Papers of the Museum of Zoology. Michigan. Office international d'hygiène publique, Bulletin. Paris. Ohio Journal of Science, Columbus.

Philippine Journal of Science (The). Manila.

Physical Review; a Journal of experimental and theorical physics. New-York. Physis: Revista de la Societad argentina de Ciencias naturales. Buenos-Aires.

Pologne. Paris.

Proceedings of the American Philosophical Society. Philadelphia.

Proceedings of the California Academy of Sciences. San Francisco.

Proceedings of the London mathematical Society. London.

Proceedings of the Royal Society; series A. London.

Proceedings of the Royal Society; series B. London.

Progrès médical (Le). Paris.

Quarterly Journal of the Geological Society. London.

Recueil des Notices et Mémoires de la Société archéologique, historique et géographique du département de Constantine; cinquième série. Constantine.

Renaissance alsacienne (La). Strasbourg.

Report on the progress and condition of the U.S. national Museum. Washington.

Résumé mensuel des travaux de la Société des Nations. Genève.

Revista de la Universidad nacional de Cordoba. Cordoba.

Revista del colegio de ingenieros de Venezuela. Caracas.

(A suivre.)